



**Desarrollo de las espinelas  $\text{Li}_x\text{M}_2\text{-yTi}_y\text{O}_4$  y  $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{M}_2\text{-yTi}_y\text{O}_{4+\delta}$  como cátodo en baterías de ion-litio**

Nerly Liliana Mosquera Mosquera

Tesis doctoral presentada para optar al título de Doctor en Ingeniería de Materiales

Asesor

Jorge Andrés Calderón Gutiérrez, Doctor (PhD) en Ingeniería Metalúrgica y de Materiales

Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería  
Doctorado en Ingeniería de Materiales  
Medellín, Antioquia, Colombia  
2023

<b>Cita</b>	(Mosquera, 2023)
<b>Referencia</b>	Mosquera, N. (2023). <i>Desarrollo de las espinelas <math>\text{Li}_x\text{M}_2\text{-yTi}_y\text{O}_4</math> y <math>\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{M}_2\text{-yTi}_y\text{O}_4+\delta</math> como cátodo en baterías de ion-litio</i> [Tesis doctoral].
<b>Estilo APA 7 (2020)</b>	Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.



Doctorado en Ingeniería de Materiales

Grupo de Investigación Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT).

Centro de Investigación Ambientales y de Ingeniería (CIA).



Centro de Documentación de Ingeniería (CENDOI)

**Repositorio Institucional:** <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - [www.udea.edu.co](http://www.udea.edu.co)

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

## *Dedicado*

*A mis padres Luz Del Carmen y Humberto, mi ángel  
Olivia Mosquera, mi hermana Nazly Milena y mis  
hermosos sobrinos Daniel y Luciana,*

*Porque todas las cosas proceden de él,*

*y existen por él y para él.*

*¡A él sea la gloria por siempre!*

*Amén*

*Romanos 11:36*



## **Agradecimientos**

En esta oportunidad quiero agradecer en primer lugar a mi Dios todopoderoso por su misericordia y filial amor, por ser mí guía, mi luz y darme seguridad y consuelo en los problemas y las tristezas. A mis padres Luz del Carmen Mosquera y Humberto Mosquera, por el amor y el apoyo incondicional que siempre me han brindado. Gracias por depositar su confianza en mí y apoyarme en este camino. Gracias, padres queridos, porque ustedes me han dado todo lo necesario para que hoy pueda concluir una etapa más en mi formación integral. A mi hermana Nazly Milena por ser mi amiga, confidente y mi apoyo y a mis hermosos sobrinos Daniel y Luciana.

Un profundo agradecimiento a mi Ángel de la vida, a mi intensita amada que hoy guía mi camino desde el cielo, a ti mi Olivia, mi guerrera de mil batallas que te fuiste durante este proceso, GRACIAS.

Al profesor Jorge Andrés Calderón Gutiérrez, por creer y confiar en mí, por guiarme en este proceso de investigación, por ser parte del camino, por todos sus aportes y por todo lo enseñado, muchas gracias.

Infinitas gracias a mi súper grupo de electroquímica, a mis colegas y amigos Lili López, Franky Bedoya, Santiago Cartagena, Ferley Vasquez, Hector, Maycol, Diana, Simón y Alex. Así como un súper agradecimiento a la señorita Jennifer Laverde por su incondicionalidad, por sus conocimientos y apoyo técnico .

Dios me ha dado la fortuna de conocer a muchas personas lindas en todos los sentidos así que mi lista de agradecimientos es muy extensa porque debo incluir a cada estrellita que día a día hizo que este proceso fuera más grato: Mis grandes amigas Leidy, Leisy, Yudy, a mis bendiciones Dani y Angie, a germa, yira, Diosana, Karen y Olga. A mi familia, mi tito leo y mi W, a Daniel. S, a todos muchas gracias por ser ese apoyo y compañía

A mi Alma Mater, a mi Universidad de Antioquia, gracias por ser el núcleo fundamental en mi crecimiento y desarrollo profesional.

Al posgrado en Ingeniería de la Universidad de Antioquia por el acompañamiento durante mi proceso de formación. A la Vicerrectoría de investigación, Dirección de postgrado y Bienestar Universitario de Ingeniería de la Universidad de Antioquia por el apoyo financiero brindado, para participar en los diferentes congresos.

Muchas gracias al grupo de investigación CIDEMAT, al director del grupo Félix Echeverría y demás profesores; por el apoyo y aporte en conocimientos.

A la alianza SENECA N° 201926930, a través del proyecto P4 “Sistema de almacenamiento de energía para fuentes de generación intermitentes basados en baterías secundarias de ion-litio e hidrógeno”.

Agradecimiento especial al profesor Roberto Torresi y a Susana Chauque, por los conocimientos y todos los recursos puestos a disposición, durante la pasantía realizada en el

Laboratorio de Materiales Electro-activos del Instituto de Química de la Universidad de São Paulo.

MinCiencias, por el apoyo financiero, a través de la beca de formación Doctoral Nacional No. 785 del 2017.

Al proyecto “Desarrollo de las capacidades científicas para la investigación de procesos de deterioro de la infraestructura en sistemas de energías renovables en el Departamento del Chocó”, código BPIN: 2020000100330, ejecutado por la Universidad Tecnológica del Chocó y al Centro de Investigación en Energías Renovables y Climatología - CIERCLIMA.

## CONTENIDO

<b>1. Introducción</b> .....	<b>11</b>
<b>2. Marco teórico</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1. Energía electroquímica</b> .....	<b>14</b>
<b>2.2. Baterías Ion – Li</b> .....	<b>15</b>
<b>2.3. Cátodos baterías Ion-Li</b> .....	<b>17</b>
2.3.1. Distorsión Jahn-Teller en la espinela $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .....	24
2.3.2. Nuevos materiales activos para cátodo en baterías de ion litio .....	26
<b>3. Definición del problema</b> .....	<b>29</b>
<b>4. Objetivos</b> .....	<b>31</b>
<b>4.1. Objetivo general</b> .....	<b>31</b>
<b>4.2. Objetivos específicos</b> .....	<b>31</b>
<b>5. CAPÍTULO</b> .....	<b>35</b>
<b>5.1. Resumen</b> .....	<b>35</b>
<b>5.2. Introducción</b> .....	<b>36</b>
<b>5.3. Metodología experimental</b> .....	<b>40</b>
5.3.1. Síntesis del material activo de cátodo $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ .....	40
5.3.2. Caracterización estructural y composicional.....	41
5.3.3. Caracterización electroquímica .....	42
<b>5.4. Resultados y discusión</b> .....	<b>44</b>
5.4.1. Efecto de la concentración de Titanio en la estructura espinela.....	44
5.4.2. Análisis del detrimento de la capacidad de la espinela $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ .....	58
<b>5.5. Conclusiones</b> .....	<b>78</b>
<b>6. CAPÍTULO</b> .....	<b>80</b>
<b>6.1. Resumen</b> .....	<b>80</b>
<b>6.2. Introducción</b> .....	<b>81</b>
<b>6.3. Metodología experimental</b> .....	<b>85</b>
6.3.1. Materiales .....	85
6.3.2. Síntesis del material prístino $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ .....	85
6.3.3. Síntesis del material compuesto $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno	86
6.3.4. Caracterización del material .....	86
6.3.5. Caracterización electroquímica .....	87
<b>6.4. Resultados y discusiones</b> .....	<b>88</b>
6.4.1. Caracterización química y estructural .....	88

6.4.2.	Evaluación electroquímica .....	95
6.4.2.1.	Comportamiento Electroquímico en el electrolito LP30.....	95
6.4.2.2	Rendimiento electroquímico del electrodo $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno testeado en los electrolitos LP30 y a base de Liquido iónico (LI).....	100
<b>6.5.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>120</b>
<b>7.</b>	<b>CAPÍTULO.....</b>	<b>123</b>
<b>7.1.</b>	<b>Resumen .....</b>	<b>123</b>
<b>7.2.</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>124</b>
<b>7.3.</b>	<b>Metodología experimental .....</b>	<b>126</b>
7.3.1.	Síntesis del Precursor $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ a diferentes temperaturas .....	126
7.3.2.	Caracterización del material .....	127
7.3.3.	Fabricación de las celdas y caracterización electroquímica. ....	127
<b>7.4.</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>128</b>
7.4.2.	Caracterización estructural y morfológica .....	128
7.4.3.	Caracterización electroquímica .....	138
<b>7.5.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>150</b>
<b>8.</b>	<b>CAPÍTULO.....</b>	<b>153</b>
<b>8.1.</b>	<b>Resumen .....</b>	<b>153</b>
<b>8.2.</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>153</b>
<b>8.3.</b>	<b>Metodología experimental .....</b>	<b>156</b>
8.3.1.	Síntesis de composito espinela-capas .....	156
8.3.2.	Nomenclatura – composición: $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ 0.5 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ [X=0, 0.1, 0.2, 0.5] .....	158
8.3.3.	Caracterización estructural y composicional.....	158
8.3.4.	Caracterización electroquímica .....	159
8.3.5.	Preparación del electrodo de cátodo.....	159
8.3.5.1.	Ensamble de la celda .....	159
8.3.5.2.	Ensayos electroquímicos .....	160
<b>8.4.</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>160</b>
8.4.1	Caracterización del composito espinela-capas: $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ - $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ (X=0, 0.1, 0.2, 0.5) .....	160
8.4.2.	Evaluación de la respuesta electroquímica del composito espinela-capas: $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ - $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ (X=0, 0.1, 0.2, 0.5). ....	172
<b>8.5.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>186</b>
<b>9.</b>	<b>CAPÍTULO.....</b>	<b>189</b>

<b>9.1. Resumen</b> .....	<b>189</b>
<b>9.2. Introducción</b> .....	<b>190</b>
<b>9.3. Metodología Experimental</b> .....	<b>193</b>
9.3.1. Materiales .....	193
9.3.2. Síntesis .....	193
9.3.3. Caracterización estructural y composicional.....	198
9.3.4. Caracterización electroquímica .....	199
9.3.4.1 Preparación del electrodo de cátodo.....	199
9.3.4.2. Fabricación de las celdas y caracterización electroquímica .....	199
9.3.4.3. Ensamble de celdas .....	199
9.3.4.4. Ensayos electroquímicos. ....	200
<b>9.4. Resultados y discusión</b> .....	<b>201</b>
9.4.1. Caracterización estructural y morfológica .....	201
9.4.2. Caracterización electroquímica .....	213
9.4.2.1. Estudio en celda completa.....	225
<b>9.5. Conclusiones</b> .....	<b>228</b>
<b>10. Conclusiones generales</b> .....	<b>228</b>
<b>11. Trabajos futuros</b> .....	<b>236</b>
<b>12. Eventos científicos</b> .....	<b>238</b>
<b>13. Artículos publicados y en proceso de publicación</b> .....	<b>240</b>
<b>Referencias</b> .....	<b>242</b>

## **1. Introducción**

En las últimas décadas la demanda de energía a nivel mundial ha ido aumentando. Actualmente el consumo de energía total de la humanidad es aproximadamente de 14 TW y se espera que se triplique para el año 2050 [1]. Es por este último dato que se prevé que el consumo de energía y la producción basada en la combustión de recursos fósiles tendrán un impacto severo en la economía mundial y en el medio ambiente por su limitada reserva en un futuro cercano [2].

Debido al agotamiento de estas fuentes de energía no renovables, es imprescindible la búsqueda de nuevas alternativas de energías y sistemas de almacenaje de alta eficiencia y bajo costo, con el objetivo de minimizar el impacto sobre el ecosistema, mejorar la salud y ayudar a preservar las reservas actuales.

Por tal motivo, la investigación se ha centrado en el estudio de fuentes de conversión de energía que no sólo dependan de los recursos fósiles. En este aspecto, la electroquímica proporciona un nexo importante para la conversión de energía química a electroquímica, convirtiéndose en una de las opciones más reales y prometedoras a largo plazo [3].

Las fuentes electroquímicas de energía, como lo son las celdas de combustión y baterías, siendo esta última la opción más prometedora, presentan ciertas limitaciones, las cuales deben ser superadas antes de consolidarse en el mercado. Principalmente, las baterías recargables, como lo son las níquel-cadmio, plomo – ácido, metal – aire, ion – litio, tienen la particularidad de transformar la energía química en energía eléctrica de forma espontánea y viceversa a través del suministro de energía. Sin embargo, los materiales activos, después de

ciertos ciclos de carga y descarga, sufren un deterioro irreversible, lo que conlleva a la búsqueda de sistemas más eficientes, que entreguen mayor densidad de energía, capacidad específica y que presenten tiempos de vida más extensos [4].

En relación con lo anterior, las baterías de ion-litio (LiBs) presentan mayores ventajas, debido a que son sistemas más seguros, eficientes, livianos y entregan mayor voltaje, lo que permite pensar como una alternativa comercialmente viable para cubrir las necesidades energéticas actuales.

Por otra parte, de acuerdo con las características fisicoquímicas de los componentes de las baterías de ion -litio, se considera que el cátodo es una de las principales limitantes en el desempeño de una LiBs de alta eficiencia, por lo tanto, se busca en primer lugar que en los procesos de inserción de los iones litios, el material catódico no sufra cambios estructurales a fin de minimizar pérdidas de potencia, como a su vez, presente una alta capacidad y estabilidad al ciclado.

Convencionalmente se ha trabajado con materiales para cátodo tales como  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$  y  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ . Sin embargo, su uso se ve restringido en vehículos eléctricos, tanto híbridos (HEVs) como enchufables (PHEV), porque son incapaces de cumplir con el rango eléctrico requerido por su limitada capacidad [5, 6]. Se ha evidenciado que, la sustitución e incorporación parcial de metales y/o materiales carbonosos mejoran tanto las propiedades electroquímicas del sistema, como la estabilidad química y estructural. Como consecuencia de esto, han sido considerados algunos óxidos de metales de transición que presentan estructuras abiertas laminar y espinela tales como:  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  [7],  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$  [8],  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  [9],  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ,  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  [10]. Sin embargo, estos exhiben un



bajo rendimiento en el ciclado, moderada densidad de energía y capacidades específicas alrededor de 120-190 mA h g<sup>-1</sup> (7-10). Por tal motivo, la búsqueda ha llevado a enfocarse en otros materiales catódicos que entreguen una mayor capacidad y operen sobre una base de conversión diferente a los descritos.

En este contexto, autores como Luo. M y Vu. H, reportan que materiales compuestos basados en el sistema Li-M-Ti-O [M: Mn, Co, V, Fe] son electrodos prometedores para generar sistemas de almacenamiento de alto rendimiento [11–14]. De igual manera, con el fin de optimizar la eficiencia del cátodo en términos de mejora en el rendimiento en el ciclado, capacidad de descarga, y estabilidad estructural de los materiales, se han abordado tres tipos de enfoques. En primer lugar, reducir el tamaño de partícula que en consecuencia reduce la longitud del camino de difusión de iones de litio, el segundo es la preparación de materiales compuestos con recubrimiento de carbono, grafeno, óxidos metálicos, para mejorar la conductividad y estabilidad del cátodo y el tercero realizar modificaciones estructurales con materiales dopantes (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) para promover un re-arreglo estructural que facilite el transporte de los iones litio, siendo este último enfoque una motivación para investigar y generar nuevos materiales de cátodo [15, 16].

De modo que, el énfasis asociado con esta búsqueda es el estudio y diseño de nuevos materiales compuestos para cátodos en baterías de Ion-Li, a partir de la espinela Li<sub>x</sub>M<sub>2-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>4+δ</sub> y la fase capa Li<sub>z</sub>Mn<sub>0.5-w</sub>NiTi<sub>w</sub>O<sub>2</sub> dopada parcialmente con Na<sup>+</sup> para la formación del material compuesto espinela-capas, con propiedades combinadas que permitan incrementar la densidad energética, conductividad, estabilidad en ciclado, eficiencia en la intercalación de iones litio y estabilidad química y estructural del material activo

De esta manera, en este trabajo se aborda con detalle el método de síntesis de las fases límites espinela y capa a partir del método sol gel y la formación del material compuestos a partir de fusión mecánica en seco y fusión por calentamiento con microondas para preparar los nuevos materiales de cátodo, controlando la morfología, tamaño de partícula, estructura y composición.

## **2. Marco teórico**

### **2.1. Energía electroquímica**

Se estima que el 81% de la energía consumida a nivel mundial proviene de fuentes fósiles, mientras que el 19% restante proviene de fuentes renovables [17]. Por ende, entre los desafíos que afronta la sociedad del “siglo XXI” es encontrar alternativas viables que permitan realizar una transición real respecto al uso de combustible fósiles como fuente principal de energía y de esta manera mitigar las grandes emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera como producto del procesado, afrontando así una de las principales causas del calentamiento global.

En este contexto, cada día toma mayor importancia el estudio e implementación a gran escala de alternativas de energía renovables que sin lugar a duda son menos contaminantes. Países como China, Alemania, España, y Estados Unidos hoy en día se consolidan como pioneros en el desarrollo e instalación de tecnologías para el aprovechamiento de la energía de tipo hidráulica, solar, geotérmica, biomasas, etc. Logrando un aporte significativo en el proceso de transición que se está viviendo actualmente, donde se estima que la tasa de producción es alrededor de 1 a 2 mil millones de kW h<sup>-1</sup> [17, 18].

Si bien, cada uno de los sistemas de producción de energía puede suplir necesidades básicas, aún es un reto pensar como una alternativa viable a gran escala debido a que estas fuentes son intermitentes (agua, luz, viento, suministro de recursos continuo, etc.) y tienen una producción imprevisible en muchas ocasiones, por lo tanto, para ser implementados requiere de sistemas de almacenamiento que puedan satisfacer la demanda del consumidor en largos periodos de tiempo y en cualquier momento.

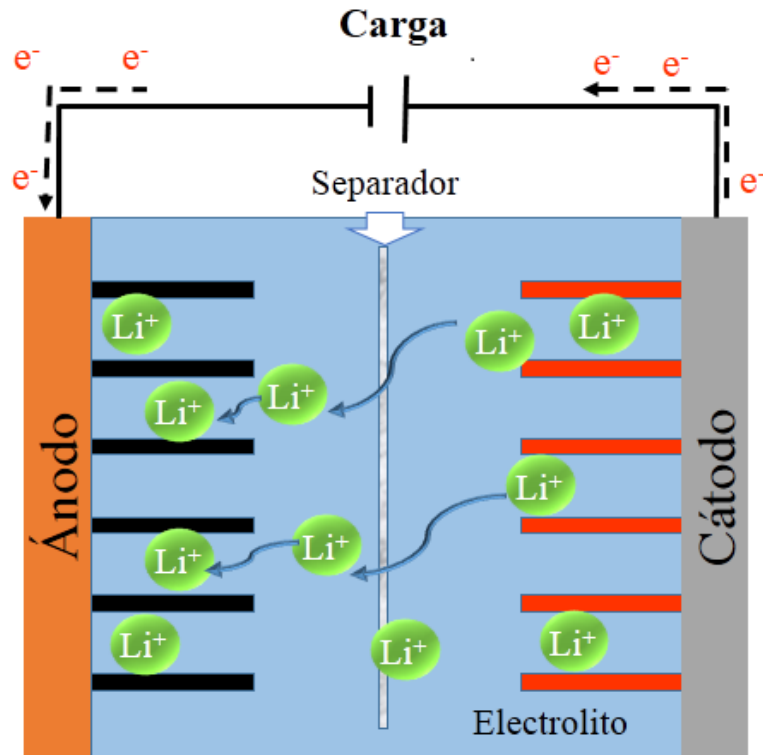
Los sistemas de almacenamiento son todos los dispositivos que se utilizan para conservar la energía (potencial o cinética), donde la energía acumulada se puede liberar en la misma forma energética o en otra diferente para ser empleada en el momento en que sea requerida [19]. De este modo, los dispositivos electroquímicos son las principales fuentes de almacenamiento de energía los cuales cumplen con los requerimientos mínimos para satisfacer las necesidades actuales, entre ellos se tienen supercondensadores, celdas de combustión y baterías, siendo ésta última la opción más prometedora.

## **2.2. Baterías Ion – Li**

El desarrollo de las baterías se extiende desde la invención de la celda de Alessandro Volta en el año 1800, hasta la posterior entrada al mercado de la batería de ion - litio en 1990 por la empresa Sony [20]. Actualmente las baterías de ion-litio dominan el mercado de la energía recargable, debido a que cubren una amplia variedad de aplicaciones (computadores portátiles, teléfonos móviles, cámaras, etc). Por ende, se consideran como la revolución electrónica digital, hace aproximadamente dos décadas. En los EE. UU, como en muchos países del mundo, se ha fijado como objetivo reemplazar los vehículos de motor de combustión interna por vehículos eléctricos híbridos (HEVs) o vehículos eléctricos

enchufables (PHEV). Incluso la revista Foreign Policy publicó un artículo titulado "La gran carrera de la batería" para destacar el interés mundial en las baterías ion-Li. Por tal razón, la demanda de baterías ion-Li ha aumentado con rapidez, especialmente con la necesidad de poner en funcionamiento vehículos eléctricos con mayor dependencia que puedan satisfacer las necesidades del consumidor, incluso se estimaba que para el 2018, el 50% del consumo de las baterías de ion-Li, fuera para la industria automotriz, pero en la actualidad este valor no cumple con la demanda, debido a las grandes limitaciones que presentan estos dispositivos [4, 8, 21]. Por lo tanto, se espera que en las próximas generaciones de baterías Ion-Li se logre no sólo subsanar la baja potencia y capacidad, sino que también aumentar la vida útil y la relación seguridad - costo.

La configuración típica de una batería ion-Li (LiBs), consta de un ánodo de grafito litiado ( $\text{LiC}_6$ ), un cátodo formado por un óxido metálico de litio ( $\text{LiMO}_2$ ) y un electrolito de sal de litio ( $\text{LiPF}_6$ ) disuelto en una mezcla de solventes orgánicos (Etil carbonato, dimetil carbonato) (ver Figura 2.1) [22]. El funcionamiento se basa en un proceso de inserción-desinserción de iones litio ( $\text{Li}^+$ ) entre los electrodos. Estos procesos si bien son reversibles, se asocian a un cambio en el volumen de los electrodos que, dependiendo de su naturaleza, conducen a la degradación de la matriz durante el ciclo de vida [23].

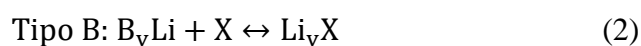
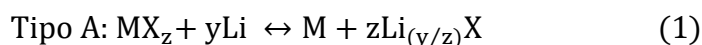


**Figura 2.1.** Diseño de batería de Ion-Li

### 2.3. Cátodos baterías Ion-Li

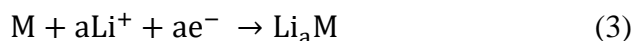
El material del cátodo es uno de los principales factores que determina el rendimiento, la capacidad y la potencia de una batería ion-Li. Por tal razón, el desarrollo de este material es un requisito crucial para alcanzar sistemas de alta energía, que cumpla inicialmente con los requerimientos electroquímicos aparentes, tal como, buena conductividad, adecuada reversibilidad y alta estabilidad en el proceso de inserción del litio, junto con una microestructura, morfología y composición química bien definida [24]. Usualmente, los materiales activos del cátodo se dividen dependiendo el mecanismo de almacenamiento de energía; tal como, materiales de conversión, materiales de aleación y materiales de intercalación.

En los materiales de conversión los electrodos experimentan una reacción redox de estado sólido durante la litación/deslitación, en la que hay un cambio en la estructura cristalina, acompañado por la ruptura y recombinación de enlaces químicos, tal como se muestra en las reacciones electroquímicas de tipo A y B (reacción 1 y 2, respectivamente), donde se especifican las dos categorías para esta familia de compuestos [25].



Para los cátodos de conversión tipo A, usualmente, el catión “M” son metales de transición con estado de oxidación igual o mayor a dos, tal como, Fe, Mn, Ni, Co, Cu, etc. Y el anión “X” suele ser haluros, como el, F y Cl; presentan capacidades de descarga entre 300 - 700 mA h g<sup>-1</sup>. Para los materiales tipo B, el elemento “B”, suele ser, Se, Te, I y S. Siendo el S, el material más estudiado debido a que entrega capacidades específicas teóricas alrededor de (1675 mA h g<sup>-1</sup>). En ambos casos, los materiales que se rigen bajo el mecanismo de conversión sufren grandes cambios volumétricos irreversibles, lo que conlleva a una pobre estabilidad durante el ciclado [25].

Por otra parte, en los materiales de aleación la reacción se rige bajo la formación de una aleación entre el litio y un metal “M”, tal como se muestra en la reacción 3.



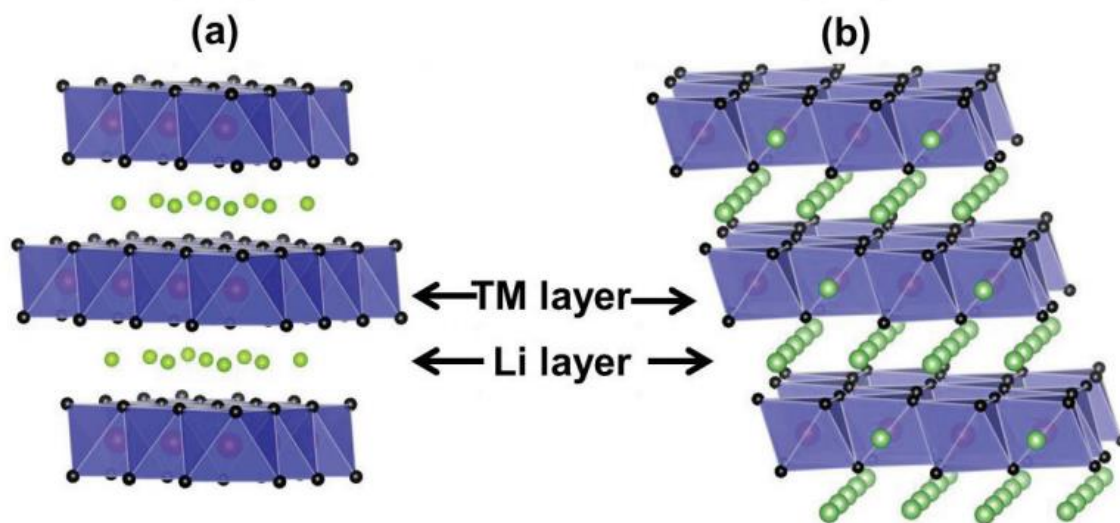
En este caso “M” suele ser Al, Sb, Si, Sn o compuestos intermetálicos M’M’’ y “x”, representa la fracción de litio en la aleación. Si bien, estos materiales tienen capacidades

especificas iniciales  $\geq 300 \text{ mA h g}^{-1}$ , tienen una pobre estabilidad durante el ciclado, debido a la formación de microgrietas y subproductos irreversibles.

Finalmente, los materiales de intercalación los iones litio se desintercalan / intercalan en la estructura de forma reversible durante los procesos de carga / descarga, conservando la neutralidad en las cargas, con el cambio del estado de oxidación del metal de transición. Los electrodos que siguen el mecanismo de intercalación presentan mayor estabilidad durante el ciclado, comparado con los materiales de conversión y aleación ya que exhiben menor cambio volumétrico durante el proceso de litiación y deslitiación. Aunque, entregan capacidades específicas iniciales, en un rango entre  $100\text{-}300 \text{ mA h g}^{-1}$ . Estos compuestos de intercalación se dividen en varias estructuras cristalinas, tal como en capas, olivino, espinela y tavorita [10, 26].

La estructura en capas es la forma más antigua de compuestos de intercalación para los materiales del cátodo en las baterías de ion litio. Los arquetipos son del tipo  $\text{Li[M]O}_2$  con  $\text{M} = \text{Co, Ni, (Ni}_x\text{Co}_{1-x})$  o  $(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)$ , para capas con grupo espacial R-3m, sistema cristalino romboédrico y  $\text{M} = \text{Mn, LiMnO}_2$ , con grupo espacial C2/m, sistema cristalino monoclinico. El camino de difusión de los iones es por dos de las direcciones cristalográficas (2D). Estructuralmente, la celda unitaria está conformada por tres “bloques” de octaedros de  $\text{MO}_6$  que comparten bordes, separados por capas intersticiales de Li. Específicamente, para el grupo espacial R-3m, los iones Li y “M” ocupan los sitios octaédricos 3a (Li-layer) y 3b (TM-layer), respectivamente, separados por capas de iones de oxígeno que se encuentran en un empaquetamiento compacto con una subred cúbica, la secuencia de apilamiento es del tipo ABC...ABC... llamada estructura "tipo O3" (ver Figura 2.2a). Y para el grupo espacial C2/m, sistema cristalino monoclinico, los iones Li se encuentra distribuido aleatoriamente en

las posiciones octaédricas 3a (Li layer) y 3b (TM layer), “M” en las posiciones 3b (TM-layer), separadas por los iones oxígeno que se encuentran en un empaquetamiento compacto cubico (ver figura 2.2b) [26, 27].



**Figura 2.2.** Estructura tipo capas con distribuciones espaciales, (a). R-3m, estructura LiCoO<sub>2</sub> (negro: oxígeno, rojo: cobalto, verde Li), (b) C/2m, estructura LiMnO<sub>2</sub>, (negro: oxígeno, rojo: manganeso, verde: Li) [28].

La estructura tipo capa LiCoO<sub>2</sub>, desarrollada por Goodenough y comercializada en 1990 por la corporación Sony fue el primer material de cátodo en baterías de ion-Li y el de mayor éxito comercial [25]. A pesar de que en la actualidad representa el 90% del mercado, dado que exhibe un buen ciclo de vida y alto voltaje, el uso se ve limitado porque presenta una capacidad específica teórica alrededor de 140 mA h g<sup>-1</sup>, sin considerar la elevada toxicidad del cobalto, lo cual, ha hecho que este metal sea gradualmente reemplazado por otros materiales más amigables con el medio ambiente y de menor costo [28]

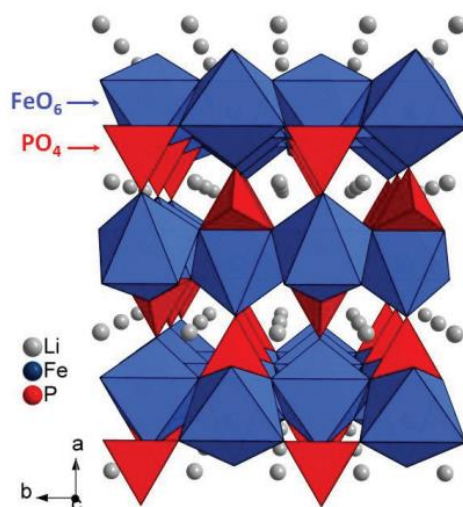


Por otro lado, el cátodo  $\text{LiNiO}_2$ , grupo espacial R-3m, presenta cierto atractivo desde un punto de vista económico y ambiental ya que tiene una capacidad de descarga teórica alrededor de  $150 \text{ m Ah g}^{-1}$  [29]. Sin embargo, trabajos independientes realizados por Y. Nishida, M. Youp, J. Zhao, reportan que existen varios inconvenientes que han impedido el uso práctico de materiales basados en  $\text{LiNiO}_2$  como cátodos en baterías de ion litio. Uno de los aspectos más relevantes es que es difícil reproducir de manera estequiométrica la síntesis, debido a la similitud de tamaño de Li y Ni ( $\text{Li}^+ = 0.72 \text{ \AA}$  y  $\text{Ni}^{2+} = 0.69 \text{ \AA}$ ), lo cual, hace que parte de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  ocupen los sitios octaédricos del litio, obstruyendo el movimiento de los iones  $\text{Li}^+$  durante el proceso de carga y descarga. Por esta razón, se obtiene un bajo rendimiento en la estabilidad con el número de ciclos de las baterías, especialmente a temperaturas elevadas [29–32]. En este sentido, se han propuesto otros materiales como cátodos en baterías ion-Li, incluidas las espinelas  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  y  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  o la estructura de olivino como  $\text{LiFePO}_4$  [33, 34].

Los materiales de cátodo de intercalación tipo olivinos, con estequiometría  $\text{LiMPO}_4$ , M=Mn, Fe, Ni, Co), pertenece al grupo espacial Pnma, estructuralmente los átomos de Li ocupando los sitios octaédricos 4a, “M” los sitios octaédricos 4c y P los sitios tetraédricos 4c mientras que los átomos de oxígeno se encuentran ligeramente distorsionados en un empaquetamiento hexagonal compacto. Un octaedro de  $\text{MO}_6$  comparte aristas con dos octaedros de  $\text{LiO}_6$  y un tetraedro de  $\text{PO}_4$ , ver Figura 2.3. En este tipo de materiales la difusión de los iones Li se da preferencialmente a través de la dirección cristalográfica (010), (1D) [27, 35].

Específicamente el olivino  $\text{LiFePO}_4$  ha sido fuertemente investigado como cátodo en baterías ion-Li, ya que es uno de los materiales más avanzadas para ser implementado en vehículos

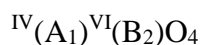
eléctricos, vehículos híbridos enchufables y otras aplicaciones de alta energía, como almacenamiento de energía renovable y herramientas eléctricas. Esto se debe a ciertas características únicas que presenta el  $\text{LiFePO}_4$ , como una capacidad específica teórica alrededor de  $170 \text{ mAh g}^{-1}$ , costo atractivo en comparación con  $\text{LiCoO}_2$  y lo más significativo, es más seguro respecto a otros materiales para el cátodo. Desafortunadamente adolece de baja conductividad eléctrica ( $\sigma = 10^{-9} / 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ ), conductividad iónica ( $10^{-10}$  a  $10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ ) y difusividad iónica ( $10^{-17}$  a  $10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) [36–38].



**Figura 2.3.** Estructura olivino  $\text{LiFePO}_4$  [35]

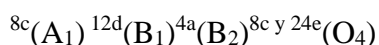
Por otra parte, la espinela manganita de litio ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) se presenta como un posible sustituto del  $\text{LiCoO}_2$ , aprovechando la disponibilidad del material y mejoras en términos de seguridad y compatibilidad con el medio ambiente. Las espinelas forman parte de un amplio grupo de óxidos inorgánicos y se pueden clasificar de acuerdo con su ordenamiento atómico y grupo espacial, por ello tenemos: (i) grupo espacial  $\text{Fd-}3\text{m}$ , la cual se basa en un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras (FCC), denominada fase desordenada y (ii) grupo espacial  $\text{P4}_3\text{32}$ , empaquetamiento cúbico simple (SC), denominada fase ordenada.

A modo general, la formula estructural que define la distribución de los cationes en una espinela Fd-3m, fase desordenada es: [39, 40].

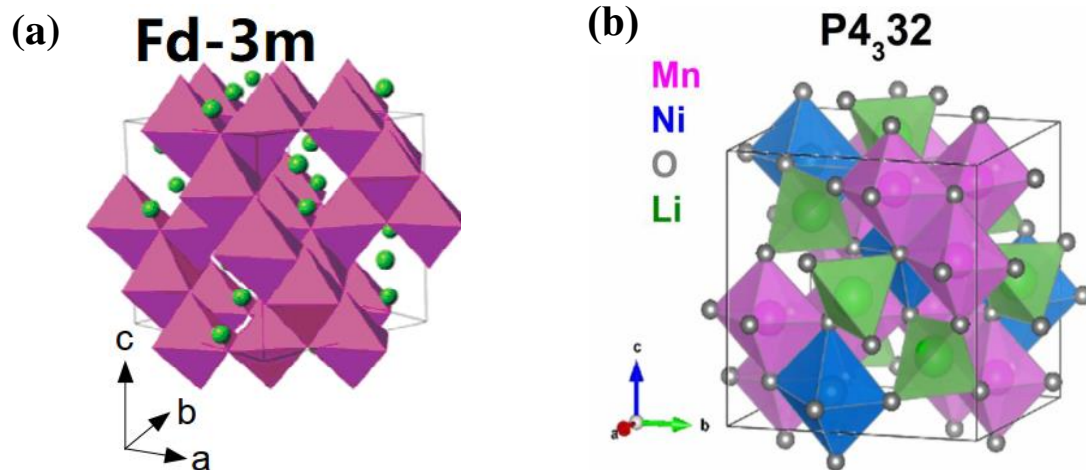


Donde, por lo general, los átomos A corresponden a cationes monovalentes o bivalentes, los iones B son cationes trivalentes y/o tetravalentes, IV se refiere al sitio tetraédrico y VI al sitio octaédrico. Una celda unitaria consta de 32 átomos de oxígeno, los cationes A y B se insertan en una forma permitida llenando la mitad de las posiciones octaédricas disponibles (16) y una octava parte de las posiciones tetraédricas (8) [40, 41]. Espacialmente, los 8 cationes A ocupan los sitios tetraédricos permitidos en la celda unitaria (8a), los 16 cationes B se sitúa en los huecos octaédricos (16d) y los átomos de oxígeno se encuentran en un empaquetamiento compacto, situados en los vértices de una subred cúbica centrada en las caras (32e). Dicha distribución se representa de la siguiente manera: (A)[B<sub>2</sub>]O<sub>4</sub>, en paréntesis los cationes que están organizados en los huecos tetraédricos y en corchetes los cationes en las posiciones octaédricas [39]. En la Figura 2.4a se observa este tipo de estructura.

Por otra parte, la espinela P4<sub>3</sub>32, fase ordenada, la distribución de iones se representa mediante la siguiente formula:



En este tipo de espinela se encuentra una nueva distribución espacial de los cationes A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> y O donde se evidencia que un porcentaje de cationes A ocupan los sitios espaciales 8c, los iones B<sub>1</sub> ocupan los sitios 12d, B<sub>2</sub> ocupa los sitios 4a y el oxígeno ocupa las posiciones 8c y 24e, (Figura 2.4b) [39, 40, 42].



**Figura 2.4.** Red unitaria que compone la estructura de una espinela (a). Espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , cationes desordenados,  $Fd-3m$ , (b). Espinela  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ , cationes ordenados  $P4_332$  [27].

La espinela desordenada,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  es de gran interés, debido a que la estructura cristalina favorece el transporte de los iones litios por medio de los espacios intersticiales en las tres dimensiones, donde la trayectoria de difusión es a partir de los sitios 8a a los 16c vacíos y viceversa [43]. Lamentablemente, se ha demostrado que este óxido presenta disolución durante el ciclado, especialmente a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, además el catión  $\text{Mn}^{3+}$ , presenta el efecto Jahn-Teller en la espinela durante el ciclo de carga/descarga [44, 45].

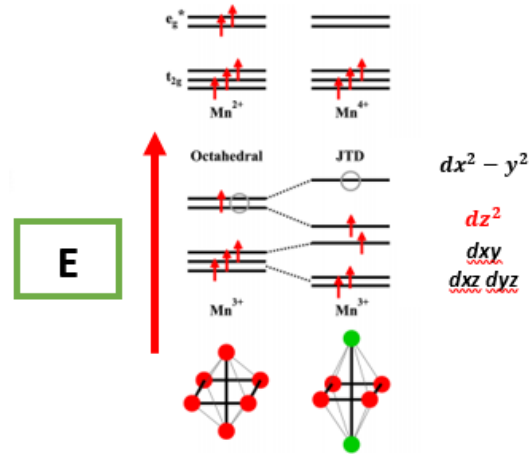
### 2.3.1. Distorsión Jahn-Teller en la espinela $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

A modo general, el efecto de Jahn-Teller establece que una molécula no lineal, con estado fundamental electrónicamente degenerado, sufrirá una distorsión geométrica para remover la

degeneración y disminuir la energía general de la especie, puesto que el estado electrónico con la simetría más baja se estabiliza [46].

Para el caso específico de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , la distorsión de la red depende de la concentración de  $\text{Mn}^{3+}$ , debido que, durante el proceso de inserción de  $\text{Li}^+$  aumenta la concentración de este ion, producto de la reducción del catión metálico Mn ( $\text{M}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ ). La configuración electrónica del ion trivalente es  $d^4: t_{2g}^3 e_g^1$ , con estado fundamental electrónicamente degenerado, promueve una elongación en eje “z” (orbital  $e_g: dz^2$ ), resultando en un cambio de fase irreversible durante el ciclado a voltajes inferiores a 3V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , con el fin de minimizar la energía del sistema (ver Figura 2.5) [43, 46, 47].

Por tal motivo, se considera que las espinelas  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  exhibe un proceso reversible de inserción/desinserción del  $\text{Li}^+$  desde los sitios 8a/16c a voltajes de 4V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . No obstante, la intercalación de  $\text{Li}^+$  extra dentro de la espinela  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  resulta en una reacción bifásica de cubica/tetragonal  $\approx 2.9\text{V}$  vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , debido a la distorsión Jahn-Teller del ion  $\text{Mn}^{3+}$ . En este sentido, minimizar la concentración de los iones trivalentes del Mn por iones trivalentes ( $t_{2g}^3 e_g^2$  o tetravalentes  $t_{2g}^3 e_g^0$  (iones no degenerados) reduce los cambios estructurales por efectos Jahn-Teller [46, 47]



**Figura 2.5.** Representación esquemática de la distorsión Jahn-Teller, involucrada en la elongación del enlace Mn-O en la espinela  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

### 2.3.2. Nuevos materiales activos para cátodo en baterías de ion litio

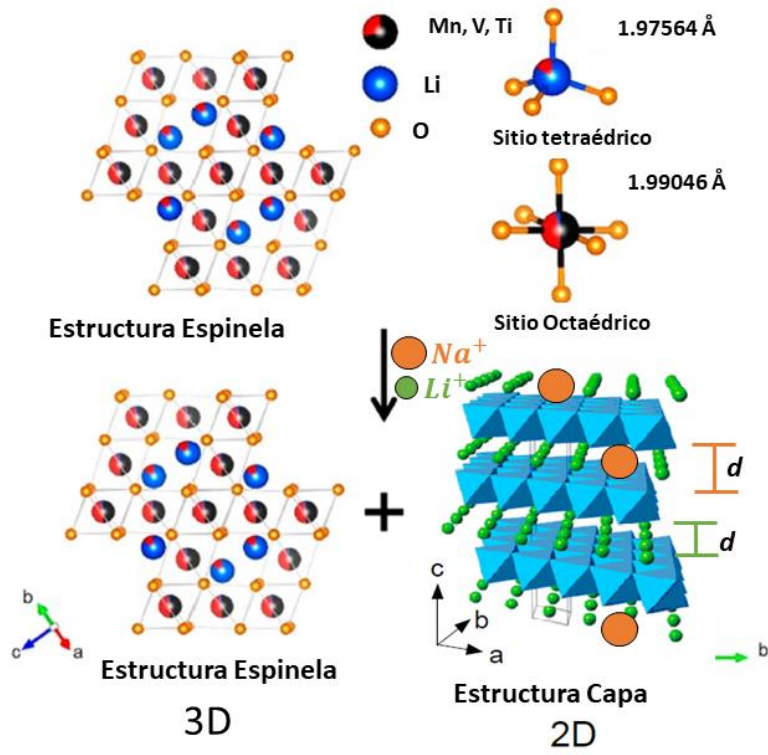
Si bien, el funcionamiento de una batería ion-Li está limitada por la baja densidad de energía, inherente a los materiales catódicos que se utilizan y dado que los electrodos mencionados con anterioridad presentan capacidades específicas alrededor de  $120\text{-}170 \text{ mA h g}^{-1}$ , la búsqueda ha llevado a los investigadores a enfocarse en otros materiales catódicos que entreguen una mayor capacidad y operen sobre una base de conversión diferente a los descritos.

El óxido mixto  $\text{LiMnTiO}_4$  cristaliza en la fase cubica  $\text{Fd-}3\text{m}$  espinela de cationes desordenados [11, 14, 48], donde, los átomos de oxígeno se sitúan en los vértices de la subred, ocupando las 32 posiciones (32e), los átomos de Li se localizan en las posiciones 8a y el Mn y Ti se encuentran distribuidos en los sitios 16d [14, 43, 49, 50]. La espinela  $\text{LiMnTiO}_4$  se forma mediante la sustitución de  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Mn}^{4+}$  en la fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , dado que la modificación del metal proporciona una energía de enlace mayor Ti-O (662 kJ/mol) que Mn-O (402 kJ

$\text{mol}^{-1}$ ) lo que reduce los inconvenientes asociados al efecto Jahn-Teller que presenta los iones  $\text{Mn}^{3+}$  y contribuyendo a una alta capacidad teórica, alrededor  $308 \text{ mA h g}^{-1}$  en una ventana de potencial alrededor de  $2.0 \text{ V} - 4.8 \text{ V}$  [43, 51, 52].

Por otra parte, sabemos que la fase tipo capa,  $\text{Li}[\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$  ha sido propuesta como promisorio material de cátodo, debido a que reportan capacidades de descarga teóricas que superan los  $250 \text{ mA h g}^{-1}$  cuando se descarga de  $4.8 \text{ V}$  a  $2.0 \text{ V}$  vs.  $\text{LiLi}^+$  [53, 54]. No obstante, la búsqueda debe ir encaminada en la obtención de materiales activos libres de cobalto y que permitan ser operados a altas velocidades de descarga sin sufrir detrimento en la estabilidad del material [55]. Por ende, una estrategia es mediante la inserción de cationes electroquímicamente inactivos en la fase capa, tal como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , etc, para restringir las transiciones de fase y estabilizar la estructura. Esta metodología se plantea como una opción interesante para mejorar el desempeño electroquímico de la fase capa, debido a que la presencia de estos cationes crea un efecto tipo ancla, que permite reducir los esfuerzos durante el proceso de ciclado. Lo anterior permite estabilizar la estructura, favoreciendo los procesos de difusión de los iones de  $\text{Li}^+$  sin un impacto apreciable en la densidad de energía [15].

En este contexto, Nuevos estudios indican que modificar la estructura cristalina tipo espinela a espinela en capas, (ver Figura 2.6), mediante la adición de un catión, tal como,  $\text{Na}^+$ , puede mejorar la velocidad de difusión del ion-litio en la dirección 1D, como consecuencia del aumento de la distancia d- local en la fase capa [15]. Es de esperar que al insertar un catión con mayor radio atómico la distancia inter-capas aumente, lo cual favorecerá el trayecto de difusión de la especie  $\text{Li}^+$  (1D) y por ende habrá un aumento en la capacidad específica del material, mejorando el rendimiento en los ciclos de carga y descarga.



**Figura 2.6.** Representación esquemática, desarrollo de materiales compuesto espinela – capa, con la inserción de  $Na^+$  como catión dopante.



### 3. Definición del problema

Es fundamental el diseño de nuevos materiales activos de cátodo para alcanzar sistemas de alta energía, que cumpla con los requerimientos electroquímicos aparentes, tal como, buena capacidad específica de descarga, alta estabilidad durante los procesos de inserción/desinserción del litio, buena retención de la capacidad a altas velocidades de ciclado, buena conductividad electrónica, y, junto con una microestructura, morfología y composición química bien definida.

En este sentido, espinelas  $\text{LiMTiO}_4$  [ $\text{M}=\text{Mn}, \text{V}$ ] son cátodos prometedores, debido a que pueden entregar una capacidad teórica alrededor de  $300 \text{ mAhg}^{-1}$  en un rango de potencial de 2.0-4.8V [52, 56]. Específicamente la espinela  $\text{LiMnTiO}_4$  se forma mediante la sustitución de  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Mn}^{4+}$  en la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . La incorporación del Ti se realiza con la finalidad de mejorar la estabilidad del material, reduciendo los inconvenientes asociados al efecto Jahn-Teller que presenta la especie  $\text{Mn}^{3+}$  y disminuir la disolución del  $\text{Mn}^{2+}$  hacia el electrolito durante el ciclado [50, 57, 58]. Si bien la sustitución de  $\text{M}^{4+}$  por  $\text{Ti}^{4+}$  da estabilidad al sistema, favoreciendo el rendimiento en el ciclado, también conduce a una leve disminución en la capacidad específica del cátodo. Por ende, para mejorar la respuesta del sistema es importante determinar el porcentaje de Ti óptimo en la espinela, modificar el metal central por otras especies activas e incluir Li en exceso para aumentar la cantidad de iones Li disponible en los procesos de intercalación [57].

Por otra parte, materiales tipo capa, los cuales presentan altas capacidades específicas ( $250 \text{ mA h g}^{-1}$ ), pero pobre retención de la capacidad cuando son ciclados a densidades de corriente altas debido a los cambios volumétricos irreversibles que sufre la estructura en los procesos

de inserción/desinserción del ion-Li. Por ende, cuando se dopan con cationes monovalentes, tal como el  $\text{Na}^+$ , crea un efecto ancla que favorece el transporte de electrones a lo largo de la geometría 1D sin afectar la estabilidad del material ya que aumenta la distancia d-local en el eje “c” por la diferencia de radios atómicos entre el  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$  (0.76 Å y 1.02 Å respectivamente) [15, 57, 59]).

Por ende, es interesante desarrollar nuevos materiales compuestos a partir de las fases límites espinela ( $\text{Li}_x\text{M}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ ) y fase capa  $\text{Na}_z\text{Li}_{1-z}\text{Mn}_{0.5-w}\text{NiTi}_w\text{O}_2$  libre de cobalto, puesto que el cobalto es un metal escaso, costoso y con grandes problemas sociales para su extracción y que permitan aportar propiedades mejoradas al material de cátodo en términos de alta densidad energética, vida útil mejorada y alta conductividad iónica .

**En este sentido, de acuerdo con el planteamiento del problema se propuso los siguientes objetivos:**

## **4. Objetivos**

### **4.1. Objetivo general**

Determinar el efecto de la inserción de  $\text{Na}^+$ , en la estructura cristalina tipo “espinela-capas”  $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{M}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_{4+\delta}$ . [M: Metal] y mejorar el desempeño electroquímico de este tipo de materiales como cátodos en baterías de ion-litio.

Para lograr este objetivo se plantearon los siguientes objetivos específicos.

### **4.2. Objetivos específicos**

4.2.1 Obtener los óxidos mixtos tipo espinela  $\text{Li}_x\text{M}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  (Para,  $x < 0.5$  y  $0.1 \leq y < 1$ , M: Metal).

4.2.2 Determinar la composición química óptima de los materiales nanoestructurados y evaluar el comportamiento electroquímico de los óxidos en semiceldas de ion-litio.

4.2.3 Realizar modificaciones estructurales mediante la inserción de Li exceso y  $\text{Na}^+$  sobre las espinelas que presentaron mejor respuesta electroquímica, con el fin, de lograr una estructura de espinela en capas y de ese modo mejorar la estabilidad estructural y eléctrica del material durante el ciclado.

4.2.4 Encontrar una correlación entre las características estructurales de los materiales espinela Vs espinela en capas, con la respuesta electroquímica.

4.2.5 Evaluar baterías de Ion-Li, utilizando como cátodos los óxidos de  $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{M}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_{4+\delta}$  que mostraron mejor respuesta electroquímica y como ánodo y electrolito productos comerciales

**Para dar cumplimiento con los objetivos planteados en el proyecto de investigación los resultados de esta tesis se presentan en 5 apartados. Cada uno de ellos, explicará en detalle el estado del arte a modo de introducción, la estrategia de síntesis, los métodos de caracterización y los resultados más relevantes de los materiales de cátodos para su potencial uso en baterías de Ion – Li.**

**5.** Obtención de la espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  como material de cátodo para baterías de iones de litio.

**6.** Mejoramiento del almacenamiento de energía del composito  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno evaluado en electrolitos líquidos orgánicos e iónicos para aplicaciones en baterías de Ion-Li

**7.** Evaluación del efecto de la temperatura de síntesis en el rendimiento de ciclado de la espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  como cátodo para baterías de Ion-litio.

**8.** Desarrollo de la heteroestructura Espinela - Na:capa como cátodo de alto rendimiento en el ciclado para baterías de Ion-Li

**9.** Obtención de la heteroestructura espinela-capa mediante la fusión por microondas como nuevo material de cátodo de alta estabilidad

**5. Obtención de la espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{-}$   
 $\text{yTi}_y\text{O}_4$  como material de cátodo para  
baterías de iones de litio**

## 5. Capítulo

### Obtención de la espinela $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ como material de cátodo para baterías de iones de litio.

#### 5.1. Resumen

Se presentó y utilizó un sencillo método sol-gel para la síntesis de los materiales tipo espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  para cátodos en baterías de ion de litio manteniendo las características nanoestructuradas y minimizando la formación de impurezas de  $\text{TiO}_2$ . El material  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  mostró la mejor capacidad específica inicial de  $215 \text{ mA h g}^{-1}$  a  $30.8 \text{ mA g}^{-1}$  en una ventana de potencial de 4.6 a 2.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ . La adición de Ti mejoró la capacidad específica gracias a la posibilidad de utilizar las transiciones tanto  $\text{Mn}^{4+}|\text{Mn}^{3+}$  como  $\text{Mn}^{3+}|\text{Mn}^{2+}$ . Sin embargo, persisten los problemas de deterioro de la capacidad con el aumento del número de ciclos de carga/descarga. El efecto de los procesos de incorporación y degradación de Ti durante el ciclado fue estudiado por voltamperometría cíclica, ciclado de carga/descarga y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), este último análisis se realizó mediante los ajustes de circuito eléctrico equivalente y se comparó con la Distribución de los Tiempos de Relajación (DRT). Los materiales activos fueron caracterizados por XPS, Raman y área superficial BET. Además, se evaluó los procesos de degradación del cátodo en diferentes números de ciclo por DRX, DRX con luz sincrotrón y SEM. Los resultados post-ciclado mostraron que la espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  sufrió modificaciones estructurales no deseadas para la transición  $\text{Mn}^{3+}|\text{Mn}^{2+}$  y la formación de una fase tetragonal irreversible que aumentó la resistencia a la transferencia de carga.

## 5.2. Introducción

La demanda de baterías de alta capacidad está aumentando rápidamente debido a las necesidades energéticas que cada vez son mayores, especialmente en el sector del transporte. La fabricación de vehículos eléctricos que sean económicos, de largo alcance y alta durabilidad también son esenciales para alcanzar los objetivos de descarbonización. Para ello, se han propuesto materiales de cátodo tipo espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  como una alternativa a los materiales de cátodo ya existentes ( $\text{LiCoO}_2$ ), los cuales representan altos costos en producción y son altamente tóxicos para el uso en aplicaciones en baterías de iones de litio [60].

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tiene una estructura espinela cúbica 3D (grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ ), donde los iones-Li se sitúan en las posiciones tetraédrico 8a, los iones  $\text{Mn}^{3+}|\text{Mn}^{4+}$  están ubicados en los sitios octaédricos 16d y los iones  $\text{O}^{2-}$  están ubicados en los sitios 32e, (Figura 2.4a) [59, 61]. Para la fabricación de materiales activos para baterías ion-Li existe una preferencia por materiales con estructuras cristalinas en 3D en comparación con los materiales 2D y 1D, debido que ello facilitaría la difusión de los iones de litio a través de los espacios intersticiales. Cuando el ion-Li se extrae electroquímicamente de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , el transporte de iones ocurre a través de los sitios tetraédricos 8a unidos por sitios octaédricos 16c. Además, los sitios cristalográficos desocupados (16c) pueden almacenar iones  $\text{Li}^+$  adicionales [43, 61, 62].

Las espinelas clásicas de  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  exhiben un proceso reversible de inserción/desinserción de los iones litios desde/hacia los sitios tetraédricos en 4.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  [43, 61, 62]. Cuando se inserta electroquímicamente un ion  $\text{Li}^+$  adicional en  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , estos se intercalan en los sitios octaédricos 16c, formando una fase de espinela cúbica con



mayor concentración de iones de litio ( $[\text{Li}]_{216c}[\text{Mn}]_{216d}[\text{O}]_4$ ), que inmediatamente se relaja a una fase de espinela tetragonal debido a la distorsión de Jahn-Teller ( $[\text{Li}]_{28d}[\text{Mn}]_{28c}\text{O}_4$ , *I41/amd*) [63–65]. Esto da como resultado una reacción bifásica cúbica/tetragonal que ocurre a potenciales más bajos, alrededor de  $E < 3 \text{ V}$  frente a  $\text{Li}|\text{Li}^+$  [65]. La transformación entre  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  (con seis enlaces Mn-O equivalentes) y  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  durante el proceso de carga/descarga, conlleva a una inestabilidad estructural mecánica, lo que conduce a una baja estabilidad durante el ciclado de la batería [47, 50] .

Esta transformación de fase está acompañada de una gran expansión de la celda unitaria debido al alargamiento del enlace axial Mn-O [65]. Estudios muestran que el inicio de la distorsión de la red depende de la concentración de  $\text{Mn}^{3+}$  [19] Por lo tanto, materiales con concentraciones más bajas de  $\text{Mn}^{3+}$  en la des-litiación son interesantes debido a una posible supresión del efecto Jahn-Teller (J.T) de  $\text{Mn}^{3+}$  y una extensión de la capacidad práctica al ciclar más allá del límite de 3 V [43]. En consecuencia, muchos investigadores se han centrado en mejorar la estabilidad estructural y aumentar la capacidad de dichos materiales mediante la sustitución de cationes, principalmente basados en cationes monovalentes, divalentes o trivalentes, lo que podría aumentar el estado de oxidación promedio de los iones Mn a más de +3.5 V y suprimir el efecto Jahn-Teller. Sin embargo, cuando dichos materiales modificados se utilizan en un rango de potencial más amplio (ej. 2.0 – 4.8 V frente a  $\text{Li}|\text{Li}^+$ ), el rendimiento en el ciclado de los materiales dopados con iones de baja valencia es insignificante [50, 66]

Como alternativa, se ha propuesto la adición de Ti para sustituir una cantidad 'y' de Mn en la espinela, y con ello, promover la formación de la fase isoestructural  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ , la cual puede mejorar la estabilidad de la estructura cuando se somete a ciclos por debajo de 3.0 V

vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  [52, 67], teniendo en cuenta que la energía de enlace del Ti-O ( $662 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) es mayor que la del Mn-O ( $402 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [52, 59]. Por ende, la sustitución parcial de  $\text{Mn}^{4+}$  por  $\text{Ti}^{4+}$  en las estructuras de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , para formar  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ , podría mejorar la estabilidad y proporcionar capacidades específicas teórica de  $308 \text{ mA h g}^{-1}$  (para  $y = 1$ ) gracias a la existencia de las transiciones  $\text{Mn}^{4+}|\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{3+}|\text{Mn}^{2+}$  [43, 52]. Sin embargo, la capacidad específica disminuye por la cantidad de Ti, el cual es electroquímicamente inactivo [52].

Por otro lado, cuando el tamaño del cristal es considerablemente grande, no se puede lograr la litación completa en toda la partícula ya que disminuye el movimiento de los iones en los límites del dominio. Por ende, una estrategia para abordar los problemas relacionados con la cinética controlada por difusión en los procesos electroquímicos es reducir drásticamente el tamaño de las partículas a escala nanométrica [65, 68]. Además, el uso de nanopartículas permite mejorar la conductividad, debido que facilita la transferencia de electrones en la superficie y en el “bulk” de la partícula [69].

En el presente estudio, se optimizó la estequiometría  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  variando la concentración de Ti a partir de un método sol-gel modificado, seguido del estudio de su desempeño electroquímico como materiales de cátodo mediante técnicas como espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), voltamperometría cíclica y ensayos galvanostáticos de carga/descarga con la intención de comprender los procesos de degradación durante el ciclado y con ello, proponer estrategias adecuadas para disminuir el desvanecimiento de la capacidad en las baterías de ion-litio. Además, los materiales del cátodo se caracterizaron por DRX y DRX con luz sincrotrón antes y después del ciclo, también se realizó ensayos Raman, XPS, SEM y área superficial de BET. Los análisis de

DRX, XPS, SDRX y Raman confirmaron que se logró la síntesis exitosa de materiales de cátodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  de tipo espinela.

El método sol-gel modificado permitió la síntesis de materiales homogéneos de espinela con tamaño de partícula nanométrico (50 - 150 nm), alta pureza y trazas reducidas de  $\text{TiO}_2$ /fase de rutilo, que es la impureza más común reportada para métodos húmedos [52, 62, 67, 70]. Además, la capacidad específica inicial para el  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  optimizado [ $y = 0.2$ ] fue  $215 \text{ mA h g}^{-1}$ , valor que es superior frente a materiales  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  sintetizado por método de estado sólido [50] y sol-gel [52, 67, 70], y muy representativo frente a capacidades logrados por el método solvotermal [62].

De igual forma, un análisis profundo acerca del deterioro de la capacidad fue estudiado por una metodología escasamente reportada en la literatura, como lo es la distribución de tiempos de relajación (DRT) [71, 72]. Dicha estrategia fue propuesta como una alternativa para entender los espectros de impedancia, en comparación con los métodos convencionales realizados mediante circuitos eléctricos equivalentes; En este sentido, se presenta una comparación entre ambos métodos. La investigación presenta en detalle, el efecto de los cambios estructurales de los materiales de cátodo frente a las propiedades electroquímicas. Entendiendo que los resultados obtenidos a partir de los análisis de DRT permitirán dar bases para futuras investigaciones en la comprensión de la cinética, mecanismos de reacción y la dinámica de intercalación/desintercalación de los iones litio. En consecuencia, los objetivos de este trabajo van enmarcados en optimizar la estequiometría  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  variando la concentración de Ti a partir de un método sol-gel y evaluar los efectos de la adición de Ti en la retención de la capacidad con el número de ciclos.

### 5.3. Metodología experimental

#### 5.3.1. Síntesis del material activo de cátodo $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$

Todos los reactivos químicos utilizados en la síntesis fueron de grado analítico. Acetato de litio dihidratado,  $\text{Li}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich; 99%,); acetato de manganeso tetrahidratado,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich;  $\geq 99\%$ ); bis(acetilacetato) de diisopropóxido de titanio,  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  (Sigma Aldrich; 75 wt. % en isopropanol); ácido oxálico dihidratado,  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Duksan;  $\geq 99.5\%$ ); etilenglicol,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (Panreac).

Las estructuras espinelas  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  [ $y = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1$ ] se sintetizaron mediante el método sol-gel modificado. Antes de la síntesis, el ácido oxálico dihidratado y el acetato de manganeso tetrahidratado se deshidrataron a  $90^\circ\text{C}$  y  $110^\circ\text{C}$ , respectivamente, durante 24 horas al vacío. Se confirmó la eliminación de los hidratos de  $\text{H}_2\text{O}$  mediante diferencia de peso de los reactivos químicos antes y después del calentamiento. Este paso era necesario, de lo contrario, aparecería un polvo blanco no deseado cuando el precursor de manganeso se disolviera en metanol, y también estarían presentes cantidades significativas de impurezas de  $\text{TiO}_2$  en el producto final. Con el objetivo de sintetizar 1 g de materia activa, se disolvieron cantidades estequiométricas de  $\text{Li}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mn}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en  $10\text{ cm}^3$  de etanol absoluto (Scharlau, 99.5%) y  $30\text{ cm}^3$  de metanol (Chemí, 99.8%), respectivamente. Paralelamente se disolvió 0.903 g de ácido oxálico anhidro y 2.63 g de etilenglicol en  $20\text{ cm}^3$  de etanol y se agitaron continuamente a  $90^\circ\text{C}$ . Por otra parte, el precursor de titanio,  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ , se pesó dentro de una caja de guantes y se transfirió rápidamente a la mezcla de ácido oxálico/etilenglicol. Posteriormente, a la mezcla anterior se le agregó simultáneamente y gota a gota las soluciones con los precursores de Li y Mn, manteniendo

una agitación vigorosa (aprox. 1200 rpm) a 90 °C hasta la formación de un sol. El sol resultante se secó al vacío a 120 °C durante 48 horas y se formó un polvo marrón. Finalmente, el polvo se maceró en mortero de ágata y se calcinó a 650 °C durante 12 h en atmosfera de aire, se utilizó una rampa de 7°C/min. Finalmente, el polvo negro resultante se retiró del horno cuando alcanzó los 550 °C y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Aunque se han informado temperaturas de calcinación más altas (700 – 800 °C) en la síntesis de estado sólido para una mayor cristalinidad y rendimiento [50], los materiales de espinela producidos aquí exhibieron una mayor pureza cuando se calcinaron a 650 °C. La optimización de la temperatura de calcinación en términos del desempeño electroquímico está fuera del alcance de este estudio, pero será abordada en estudios futuros.

Los electrodos de trabajo se fabricaron mediante el método del doctor “Blade”, a partir de una suspensión que contenía los materiales activos ( $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ ;  $y = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1$ ), carbón conductor super P® y aglutinante (fluoruro de polivinilideno, PVDF), en una relación en peso de 80:10:10 suspendida en N-metil pirrolidona. Las películas, alcanzaron un espesor de 25  $\mu\text{m}$  (espesor en húmedo). La suspensión se dispersó en un colector de corriente de aluminio (20  $\mu\text{m}$ ) y se secó al vacío a 100 °C durante 12 horas. Los electrodos fueron pesados y se determinó la masa de material activo para cada muestra antes del ensamblaje.

### 5.3.2. Caracterización estructural y composicional

Las mediciones de difracción de rayos X (DRX) se realizaron utilizando un difractómetro Rigaku Miniflex 600 con una fuente de radiación de Cu ( $k_{\alpha 1/\alpha 2}$ ) = 1.54178 Å con un tamaño de paso de 0.025 entre 10° y 70° (2 $\theta$ ). El análisis de las fases cristalinas se realizó utilizando el software High Score Plus con base de datos PDF-2. La espectroscopia Raman se realizó

en un microscopio Horiba Jobin Yvon Yvon (Labram HR) Nikon (BX41) con un objetivo 50X a una longitud de onda láser de 632 nm y filtro 0.3D. El estado de oxidación superficial de los materiales de cátodo prístinos se caracterizó usando XPS (NAP-XPS Specs, analizador Phiobos 150 1D-DLD). Este sistema incorporó una fuente de rayos X monocromática de Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.7$  eV, 13 kV, 100 W). Para el espectro “Survey” los datos se recogieron a una energía de paso de 90 eV (3 ciclos) y para los espectros de alta resolución a 20 eV (20 ciclos). El área superficial específica se midió por BET, con gas de N<sub>2</sub> (ASAP 2020 Micromeritics). La difracción de rayos X con luz sincrotrón (SXR) se realizó con una longitud de onda de 0.496239 Å en SPring-8. Las muestras fueron encapsuladas en un capilar de vidrio de borosilicato Mark-Rohrchen (WJM) con un diámetro de 0.2 mm (espesor de pared de 0.01 mm). El tamaño y las morfologías de los polvos y electrodos se determinaron mediante SEM (JEOL JSM 6490LV) acoplado a EDS para determinar la composición atómica.

### 5.3.3. Caracterización electroquímica

Los rendimientos electroquímicos de los cátodos, (12 mm de diámetro), se investigaron utilizando una celda Swagelok tipo-T. Las baterías se ensamblaron dentro de una caja de guantes, MBraun en atmósfera de Ar. La composición de agua y oxígeno siempre se trabajó por debajo de 0.5 ppm. Para el armado de las semiceldas se utilizó como contraelectrodo y electrodo de referencia láminas de metal de litio (Sigma Aldrich, 99.9 %) de 0.75 mm de espesor aproximadamente, como separador, se utilizó microfibras de vidrio (Whatman, grado GF/D) y una solución de 1.2 mol dm<sup>-3</sup> de LiPF<sub>6</sub> en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DMC) con una relación de volumen de 1:2 como electrolito. Todas las mediciones electroquímicas se realizaron en un potencióstato/galvanostato (Solartron Analytical, CellTest System 1470E). El ciclado se realizó en una ventana de potencial entre 4.6 y 2.0 V

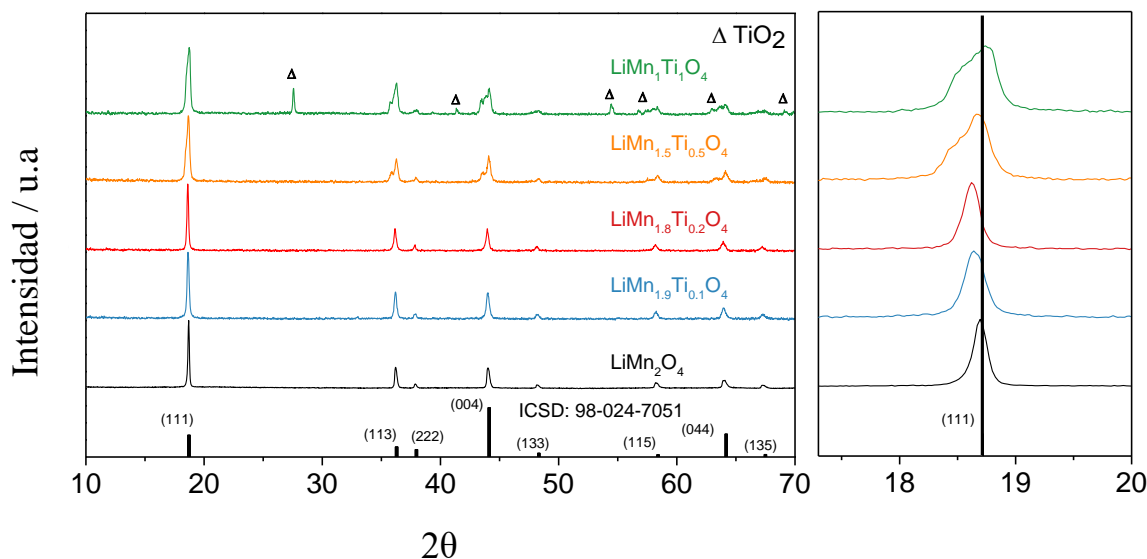
vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  a una corriente constante de  $30.8 \text{ mA g}^{-1}$ , equivalente a  $0.1 \text{ C}$  suponiendo una capacidad específica teórica de  $308 \text{ mA h g}^{-1}$ . Ensayos independientes se realizaron variando el potencial inferior del electrodo. La espectroscopia de impedancia electroquímica potenciostática (EIS) se evaluó en diferentes estados de carga y número de ciclos. Los ensayos se realizaron en un rango de  $10 \text{ kHz}$  a  $5 \text{ mHz}$  (10 puntos por década), con una amplitud de  $10 \text{ mV}$ .

Los espectros de impedancia se ajustaron a un circuito eléctrico equivalente de manera similar a la propuesta por Schmidt et al [71]. Se utilizaron elementos de fase constante (CPE) en lugar de capacitancia pura en pro de lograr un mejor ajuste, teniendo en cuenta la heterogeneidad de la interfaz electroquímica y el material activo. También se usó el modelo de distribución de tiempos de relajación (DRT) para deconvolucionar los espectros de impedancia [73], el parámetro de regularización fue de  $0.005$  y una discretización gaussiana. Las constantes de tiempo y las resistencias obtenidas por ambos métodos fueron comparables, aunque el tratamiento y análisis matemático fue más fácil y menos ambiguo cuando se utilizó DRT. Las constantes de tiempo se calcularon a partir de los valores obtenidos del ajuste del circuito eléctrico equivalente, con base en la ecuación  $\tau = RC$ , donde  $C$  es la capacitancia efectiva y  $R$  la resistencia [74]. En el caso de los espectros DRT, la posición del pico se usó directamente como la constante de tiempo efectiva  $\tau$ . Las resistencias y capacitancias se expresaron en términos del tamaño geométrico del electrodo,  $\text{ohm cm}^2$  y  $\text{F cm}^{-2}$ , respectivamente.

## 5.4. Resultados y discusión

### 5.4.1. Efecto de la concentración de Titanio en la estructura espinela

El material tipo espinela se sintetizó con éxito mediante el método sol-gel modificado descrito en la sección experimental. Los patrones de DRX de los polvos de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  con estequiometría [ $y = 0, 0,1, 0,2$ ] no mostraron rastros significativos de impurezas, como se muestra en la Figura 5.1.a. Como información complementaria se realizó ensayos de DRX con luz sincrotrón (ver Figura 5.1.b), donde se evidenció que las estequiometrías [ $y = 0,5, 1$ ], es decir,  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_1\text{Ti}_1\text{O}_4$ , mostraron rastros de  $\text{TiO}_2$ /rutilo. La formación de  $\text{TiO}_2$  en síntesis húmeda es común para este tipo de materiales [62, 67, 70].

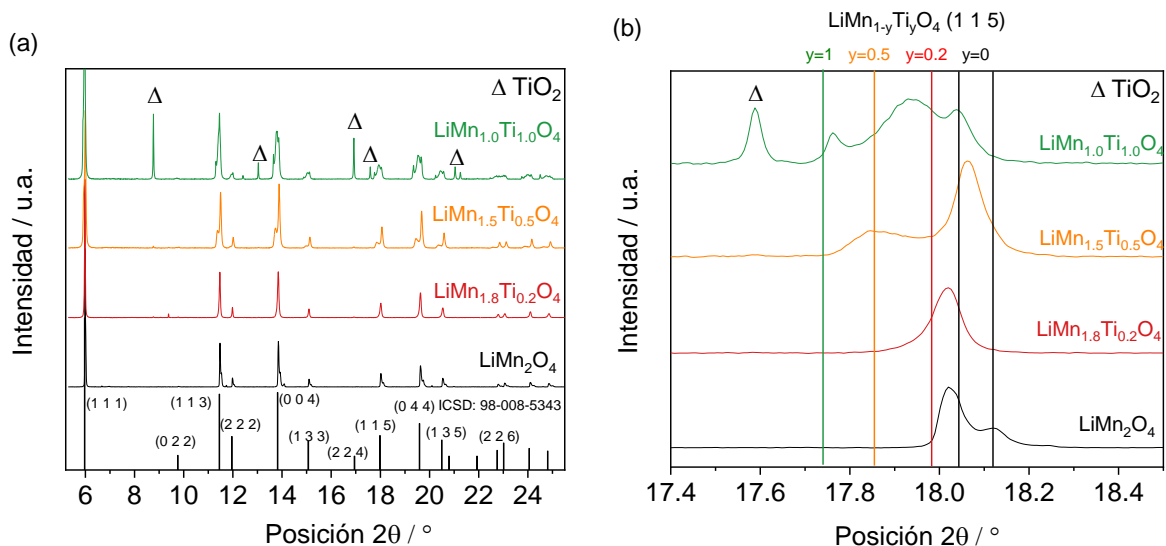


**Figura 5.1.** Patrones de DRX para los materiales tipo espinela  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  [ $y=0, 0,1, 0,2, 0,5, 1$ ].



Para lograr las espinelas de alta pureza antes mencionadas, se modificaron y controlaron sistemáticamente algunos pasos durante la síntesis. Entre ellos, secar completamente el precursor de Mn y el ácido oxálico, los cuales fueron adquiridos en sus respectivas formas hidratadas. Una vez obtenidas las formas anhídridas, después de secar a temperaturas elegidas con base en estudios previos [75, 76], los reactivos se almacenaron en atmósfera inerte. Cabe mencionar, que cuando se usó los precursores hidratados, se logró observar en todos los materiales un porcentaje significativo de  $\text{TiO}_2$ , posiblemente debido a una oxidación temprana del precursor de Ti por trazas de agua en la solución. Desafortunadamente, este efecto no se pudo evitar por completo durante la síntesis de  $\text{LiMn}_1\text{Ti}_1\text{O}_4$ .

La forma y la intensidad de los picos en los patrones DRX de la Figura 5.1.a y 5.1.b confirmaron las estructuras cristalinas de todas las muestras. Todos los picos de difracción experimental se compararon con los picos de la fase cristalina teórica, la cual, se pudo indexar como una estructura cubica espinela con grupo espacial,  $Fd\bar{3}m$  (ICSD 98-024-7051). Los patrones mostraron reflexiones ubicadas en los ángulos  $2\theta = 18.7^\circ, 36.3^\circ, 37.9^\circ, 44.1^\circ, 48.3^\circ, 58.4^\circ, 64.2^\circ$  y  $67.5^\circ$ , con los respectivos índices de Miller (111), (113), (222), (004), (133), (115), (044) y (135).



**Figura 5.2.** Patrones de Difracción de rayos X con luz sincrotrón del polvo del material de cátodo tipo espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  [ $y=0, 0.2, 0.5, 1$ ] para el (a) patrón completo registrado y (b). Aumento en el rango  $2\theta$  correspondiente al plano (0 0 4) para diferentes concentraciones de titanio, donde cada línea vertical corresponde al valor  $2\theta$  informado de la fase de espinela. “ $\Delta$ ” se asigna a la impureza de  $\text{TiO}_2$ .

Según los difractogramas, todos los compuestos son isoestructurales entre sí, lo que indica que los iones  $\text{Ti}^{4+}$  se incorporaron con éxito a la espinela sin alterar la estructura cristalina. El aumento del contenido de Ti indujo un cambio de los picos de difracción hacia ángulos más bajos debido a la diferencia en el radio atómico entre  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  (0,61 Å y 0,53 Å respectivamente), lo que conlleva a un aumento del parámetro de red de la estructura cúbica. Los patrones de DRX de luz sincrotrón para los polvos de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  con estequiometría [ $y = 0, 0.2, 0.5, 1.0$ ] también mostraron la presencia de  $\text{TiO}_2$ /rutilo para la estequiometría y  $\geq 0,5$ , como se ve en la Figura 5.2. Además, se evidencia que la estequiometría  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  mostró un solo pico en el ángulo  $13.85^\circ$ , correspondiente al plano (004), mientras que los materiales activos  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  y  $\text{LiMn}_1\text{Ti}_1\text{O}_4$  mostraron picos divididos en el

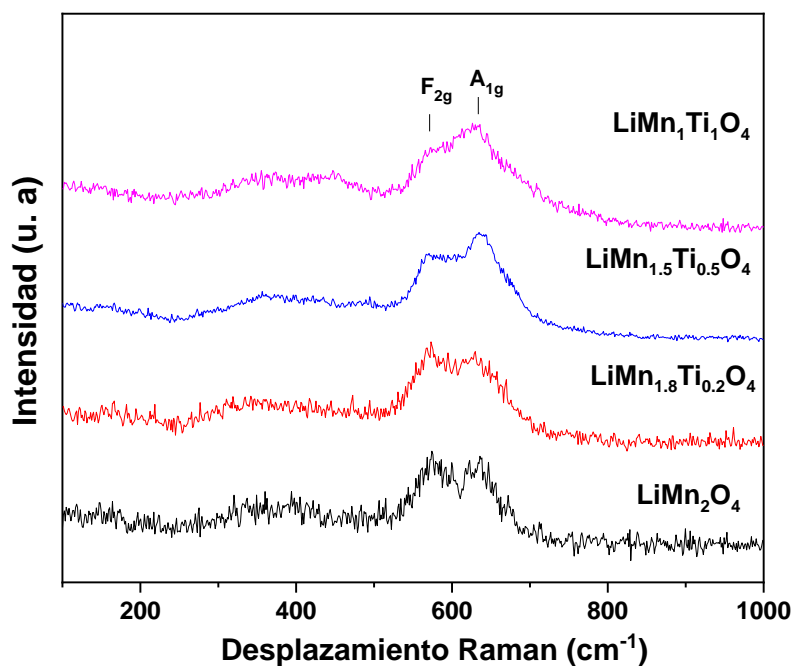
rango de 13.6 a 14.0° (0 0 4), con un desplazamiento hacia ángulos 2θ menores a medida que se incrementa en el contenido de Ti (Figura 5.2b). Dicho resultado, indica la formación de una estructura con varios parámetros de red, debido a la variación local de la estequiometría en la espinela. Este efecto también se observó en cierto grado en los patrones DRX de la Figura 5.1 para el plano (1 1 1) a 18,7°, donde se muestra la presencia de un pico adicional a 18.5° y un leve desplazamiento de la señal para estequiometrías  $y \geq 0.5$ .

En la Tabla 5.1 se muestra el refinamiento correspondiente a los patrones de DRX con luz sincrotrón y los parámetros de red para los materiales activos. Como era de esperar, el parámetro de red aumentó a medida que se incrementó la concentración de Ti en la espinela. Para  $y = 1.0$ , el refinamiento SDRX también mostró cantidades significativas de impurezas de TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 5.1.** Análisis SXRDR del Li<sub>x</sub>Mn<sub>2-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>4</sub> [ $y=0, 0.2, 0.5, 1$ ] para diferentes concentraciones de titanio.

Materiales	Fase del patrón estándar	ICSD	(%)	a (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>0.981</sub> Mn <sub>1.949</sub> O <sub>4</sub> - Espinela	98-008-5398	32.0	8.2354(3)	558.54(6)
	Li <sub>1.12</sub> Mn <sub>1.88</sub> O <sub>4</sub> - Espinela	98-005-0851	28.0	8.2278(5)	557.00(9)
	Li <sub>1.049</sub> Mn <sub>1.951</sub> O <sub>4</sub> - Espinela	98-009-0132	11.0	8.1885(8)	549.05(15)
	Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	98-016-6861	29.0		
LiMn <sub>1.8</sub> TiO <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>1</sub> Mn <sub>1.8</sub> O <sub>4</sub> Ti <sub>0.2</sub> - Espinela	98-008-5343	90.0	8.2368(2)	558.83(4)
	TiO <sub>2</sub> - Rutilo	98-016-7953	10.0		
LiMn <sub>1.5</sub> TiO <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>1</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub> Ti <sub>0.5</sub> - Espinela	98-009-8469	30.0	8.3051(17)	572.83(35)
	Li <sub>1</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - Espinela	98-008-9459	62.0	8.2151(6)	554.41(12)
	TiO <sub>2</sub> - Rutilo	98-005-1933	8.0		
LiMn <sub>1.0</sub> TiO <sub>1.0</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>1</sub> Mn <sub>1.0</sub> O <sub>4</sub> Ti <sub>1.0</sub> - Espinela	98-015-4141	9.1	8.3539(6)	583.00(12)
	Li <sub>1</sub> Mn <sub>1.6</sub> O <sub>4</sub> Ti <sub>0.4</sub> - Espinela	98-005-0432	33.3	8.2715(9)	565.91(19)
	Li <sub>1</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - Espinela	98-009-4339	30.3	8.2258(7)	556.60(13)
	TiO <sub>2</sub> - Rutilo	98-016-7961	27.3		

Los espectros de vibración Raman de los materiales activos  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  [ $y = 0, 0.2, 0.5, 1$ ] se muestran en la Figura 5.3. Las fases tipo espinela ordenados normalmente exhiben cinco modos vibratorios Raman, uno en  $A_{1g}$ , uno en  $E_g$  y 3 modos  $F_{2g}$  [77, 78]. Sin embargo, para los materiales presentados aquí, solo fue posible observar claramente dos modos activos, correspondientes a  $F_{2g}$  y  $A_{1g}$ .



**Figura 5.3.** Espectro Raman del material activo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  [ $y = 0, 0.2, 0.5, 1$ ]

En la espinela de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , la banda  $A_{1g}$  ubicada en  $\sim 638 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada con la vibración de estiramiento simétrico de Mn-O de los grupos  $\text{MnO}_6$ ; mientras que la banda  $F_{2g}$  ubicada en  $\sim 572 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada con la vibración del enlace  $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$  [77]. Para el caso de las espinelas con titanio también se observaron los modos vibraciones  $F_{2g}$  y  $A_{1g}$ ; sin embargo, el estiramiento simétrico del enlace Ti-O en los sitios octaédricos de  $\text{TiO}_6$  posiblemente se superponen con los modos  $A_{1g}$  Mn-O [79]. Como consecuencia, para evidenciar el efecto del titanio se estudió la relación de intensidad de las bandas  $A_{1g}$  y  $F_{2g}$

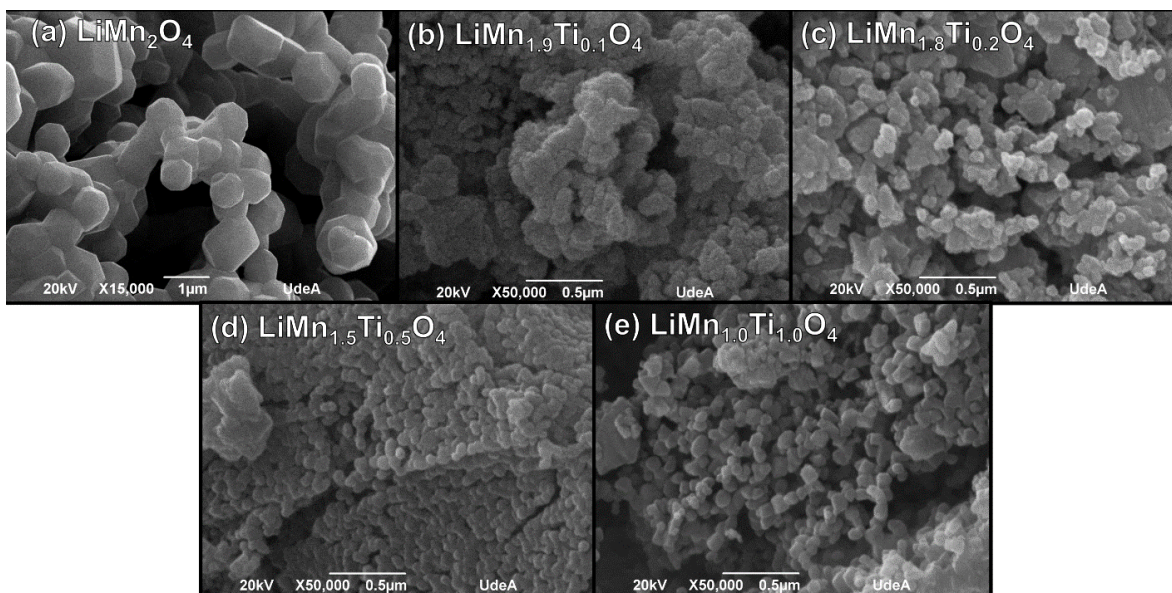
( $IA_{1g}/IF_{2g}$ ), observando un incremento con el aumento del contenido de Ti. La relación  $IA_{1g}/IF_{2g}$  calculada para las espinelas  $LiMn_2O_4$ ,  $LiMn_{1.8}Ti_{0.2}O_4$ ,  $LiMn_{1.5}Ti_{0.5}O_4$  y  $LiMn_1Ti_1O_4$  fueron 0.97, 1.0, 1.05 y 1.06, respectivamente. Los modos de vibración relevantes para los espectros Raman se enumeran en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2.** Posición ( $cm^{-1}$ ), intensidad, simetría y asignación de los modos activos Raman de las espinelas  $Li_xMn_{2-y}Ti_yO_4$

Longitud de onda / $cm^{-1}$	Asignaciones	Especies de simetría	Referencia
575 - 580	Vibraciones del estiramiento $MnO_6^{9-}$ y $MnO_6^{8-}$ en el octaedro	$\gamma_s$ (Mn-O)	$F_{2g}^{(1)}$ [78]
630 - 635	Estiramiento simétrico de los enlaces Mn/Ti-O en $Mn/TiO_6$ en el octaedro	$\gamma_s$ (Mn/Ti-O)	$A_{1g}$ [79]

Se analizó la morfología de las partículas de  $Li_xMn_{2-y}Ti_yO_4$  [ $y = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1$ ] mediante imágenes con el microscopio electrónica de barrido (SEM), en la Figura 5.4 se muestran las imágenes SEM de los materiales activos. Se puede observar similitud morfológica entre los materiales de espinela modificados con Ti, mientras que la fase  $LiMn_2O_4$  exhibió tamaños de partículas significativamente más grandes, como se muestra en la Figura 1.4a. Específicamente, las espinelas nanoestructuras modificadas con Ti se componen de partículas en forma de octaedro con tamaños similares que oscilan entre 50 y 150 nm, separados por límites de grano bien definidos. En general, no hubo una relación directa entre el aumento del contenido de titanio con el tamaño de partícula, aunque las partículas de  $LiMn_{1.9}Ti_{0.1}O_4$  estaban ligeramente menos definidas en comparación con el resto de las muestras. Posiblemente, al incrementar la concentración de Ti en la fase espinela, se favorece la definición de los límites de las nanopartículas, tal como se ve en la Figura 5.4, este efecto

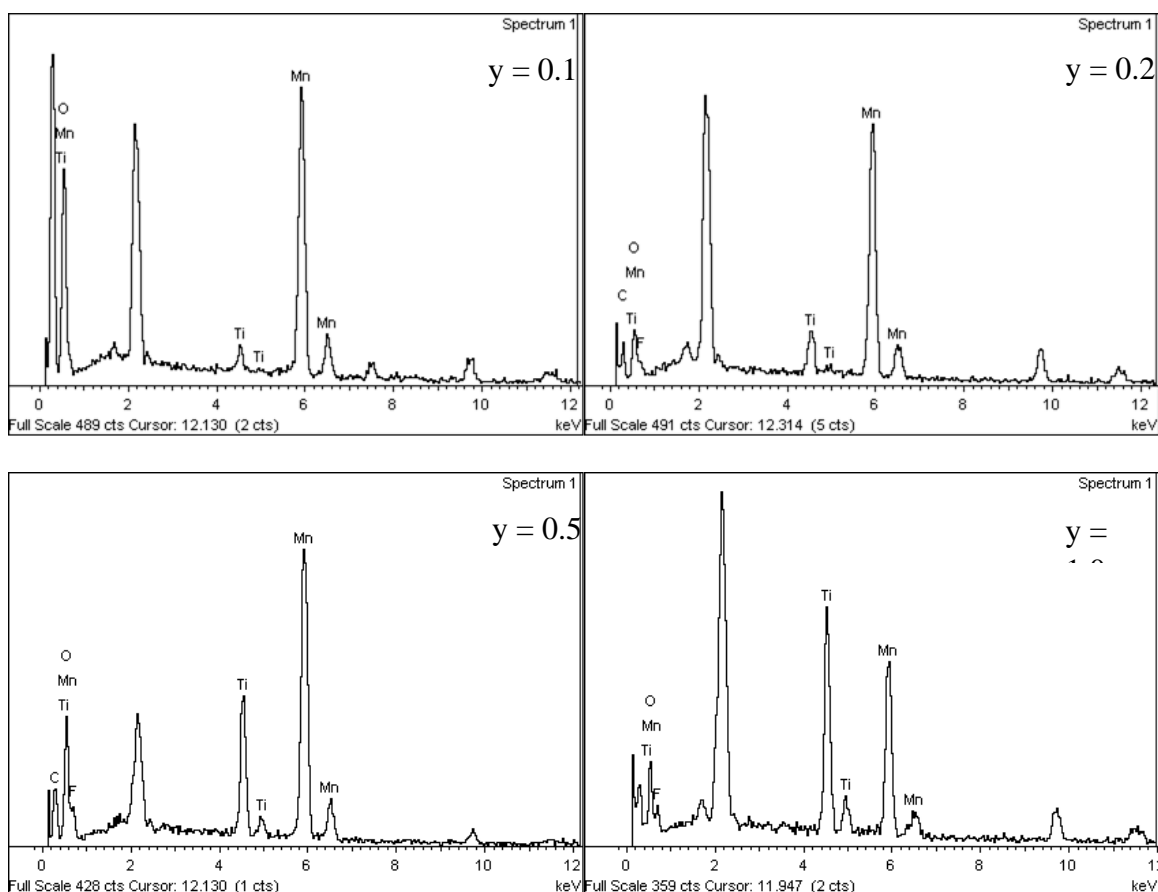
fue confirmado por los análisis BET, resultados que se muestran en la Tabla 5.3, donde las espinelas con  $y > 0.2$  mostraron un área superficial mayor.



**Figura 5.4.** Imágenes SEM de (a).  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , (b).  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ , (c).  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ , (d).  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  y (e).  $\text{LiMn}_1\text{Ti}_1\text{O}_4$ . Las imágenes SEM para  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  están en una escala diferente.

Para efectos de comparación, los tamaños de partículas reportados en este estudio fueron similares a los informados por Zhang y colaboradores para la espinela  $\text{LiMnTiO}_4$  (50 – 100 nm) sintetizada mediante sol-gel, aunque con impurezas de  $\text{TiO}_2$  superior [67], y ligeramente más pequeño en comparación con los tamaños de partículas logrados por Kesavan y colaboradores (150 – 200 nm) por un método solvotérmico [62]. Los tamaños de partículas encontrados aquí fueron significativamente más pequeños que los informados por Luo y colaboradores (600 nm) a través del método sol-gel [70], y muy diferente con los métodos de estado sólido, que generalmente logran tamaños de partículas en el rango de micrómetros [50]. Se obtuvo una confirmación adicional de los elementos presentes en los materiales de espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  [ $y = 0.1, 0.2, 0.5, 1$ ] a partir de los espectros EDS, como se muestra

en la Figura 5.5. Además, la estequiometría también se confirmó calculando las relaciones atómicas entre Mn y Ti. Teóricamente, las relaciones Mn:Ti para las composiciones  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  y  $\text{LiMn}_1\text{Ti}_1\text{O}_4$  son 19, 9, 3 y 1, respectivamente; valores que fueron muy similares a los obtenidos experimentalmente, Mn:Ti = 20.59, 9.24, 3.35 y 1.19, respectivamente.



**Figura 5.5.** Espectro EDS para los materiales tipo espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  [ $y = 0.1, 0.2, 0.5, 1$ ].

Los resultados de área superficial promedio BET, se reportan en la Tabla 5.3. En teoría, se espera que los materiales activos tengan un área de superficie específica alta para que los iones  $\text{Li}^+$  puedan almacenarse e interactuar con el electrolito de forma más efectiva, lo que,

a su vez, conduciría a un aumento en la capacidad específica de la batería [59]. No obstante, un área específica muy alta y tamaños de partículas muy pequeños significan que más material activo está en contacto directo con el electrolito, lo que podría ser perjudicial para la estabilidad y el rendimiento en el ciclado del material del cátodo, ya que se podría promover la disolución no deseada del  $Mn^{2+}$  y la transformación de fase irreversible en la superficie [80]. Como era de esperar, el área superficial específica que se obtuvo en los materiales  $Li_xMn_{2-y}Ti_yO_4$  [ $y = 0.1, 0.2, 0.5, 1$ ] sintetizados por el método sol-gel, fue superior a la espinela  $LiMn_2O_4$  obtenida por método de estado sólido (ca.  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), aunque comparable a la obtenida a partir de polímeros ( $13.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [81], sin embargo, los resultados presentados aún están por debajo de las espinelas mesoporosas de Li-Mn-O reportadas por Jiao y colaboradores que tienen un área de superficie específica de  $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , [82]. Con base a la búsqueda bibliográfica realizada, no hay informes de área de superficie específica BET para espinelas de Li-Mn-Ti-O.

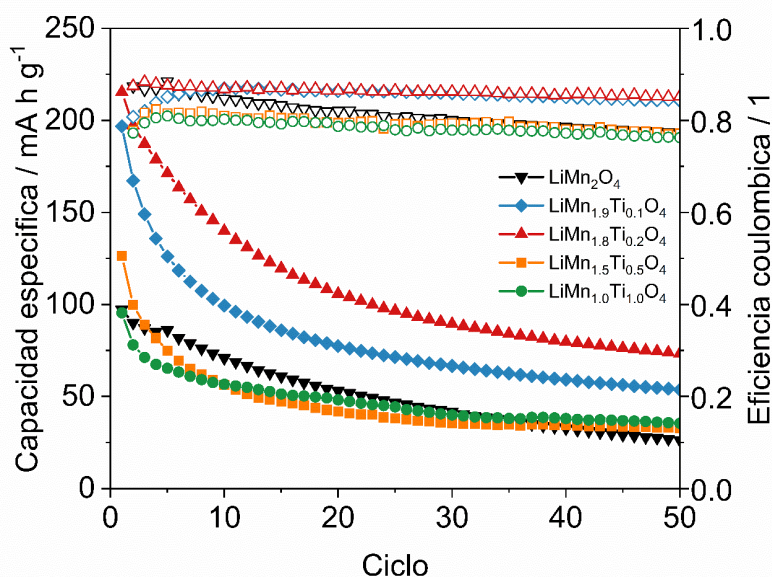
**Tabla 5.3.** Área superficial de BET de los materiales de cátodo

Material en polvo	Área superficial específica BET / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
$LiMn_2O_4$	6.23
$LiMn_{1.9}Ti_{0.1}O_4$	3.23
$LiMn_{1.8}Ti_{0.2}O_4$	13.49
$LiMn_{1.5}Ti_{0.5}O_4$	19.42
$LiMn_1Ti_1O_4$	16.43

En la Figura 5.6 se presentan los ensayos galvanostático de carga/descarga realizados a los materiales de cátodo  $Li_xMn_{2-y}Ti_yO_4$  [ $y = 0.1, 0.2, 0.5, 1$ ] para ver la respuesta electroquímica en función de la capacidad de descarga con el número de ciclos. Los resultados mostraron que la espinela  $LiMn_{1.8}Ti_{0.2}O_4$  presentó una capacidad específica inicial de  $215 \text{ mA h g}^{-1}$  y mantuvo el 34% de su capacidad de carga después de 50 ciclos, mientras que la espinela



$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_4$  retuvieron solo el 27, 27, 26 y 37 %, respectivamente, de su capacidad específica inicial, los valores de capacidad de descarga específica inicial, capacidad de descarga al ciclo 50 y porcentaje de retención (ciclo 50) son reportados en la Tabla 5.4. A priori, se logra concluir que la estequiometría  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  para  $y = 0.2$  tuvo el mejor desempeño electroquímico en términos de capacidad específica y estabilidad. La capacidad de descarga inicial de la espinela modificada con Ti (0.2) y sintetizada por el método sol-gel propuesto, fue mayor que la obtenida por el método de estado sólido ( $198 \text{ mA h g}^{-1}$ ) [50] y sol-gel ( $200 \text{ mA h g}^{-1}$ ) [52, 67, 70]. Además, son valores comparables a los reportados recientemente por métodos solvotérmicos ( $209 - 240 \text{ mA h g}^{-1}$ ) [62] a velocidades de ciclado (C) similares. De igual forma, se puede observar que la eficiencia coulombica mejoró considerablemente para  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$  y  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  en comparación con  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Específicamente, el material activo  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  logró una eficiencia coulombica superior, igual al 86% durante todo el ciclo, mientras que  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_4$  retuvieron solo el 78, 85, 78 y 77%, respectivamente, después de 50 ciclos, (ver Figura 5.6). Paradójicamente, las evidencias obtenidas en cuanto a la estabilidad se asemejan a materiales tipo espinela (Li-Mn-O) que no tienen contenido de Ti, las cuales presentan transformaciones estructurales irreversibles con el número de ciclo.



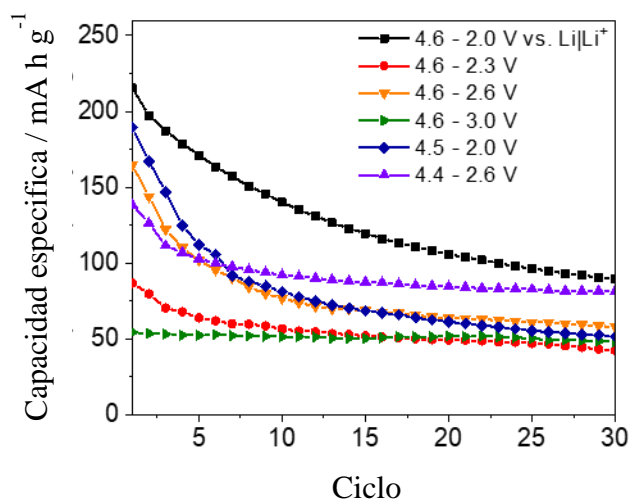
**Figura 5.6.** Capacidad de descarga específica de los materiales activos  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  [ $y=0.1, 0.2, 0.5, 1$ ] a  $30.8 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.1 \text{ C}$ ) entre  $4.6$  y  $2.0 \text{ V}$  vs.  $\text{Li/Li}^+$ . Capacidad de descarga específica de los materiales activos  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  [ $y=0.1, 0.2, 0.5, 1$ ] a  $30.8 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.1 \text{ C-rate}$ ) entre  $4.6$  y  $2.0 \text{ V}$  vs.  $\text{Li/Li}^+$ .

**Tabla 5.4.** Capacidad específica de los materiales de cátodo.

Materiales	Capacidad específica / $\text{mA h g}^{-1}$		Capacidad de retención / %
	Ciclo 1	Ciclo 50	Ciclo 50
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	97	26	27
$\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$	197	54	27
$\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$	215	73	34
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$	126	33	26
$\text{LiMn}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_4$	95	35	37

En este sentido, a pesar de que el material activo  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  mostró una capacidad específica inicial alta, fue evidente que presentó una pronunciada disminución de la capacidad específica durante el ciclado, cuando la ventana de potencial fue de  $4.6$  a  $2.0 \text{ V}$  vs.

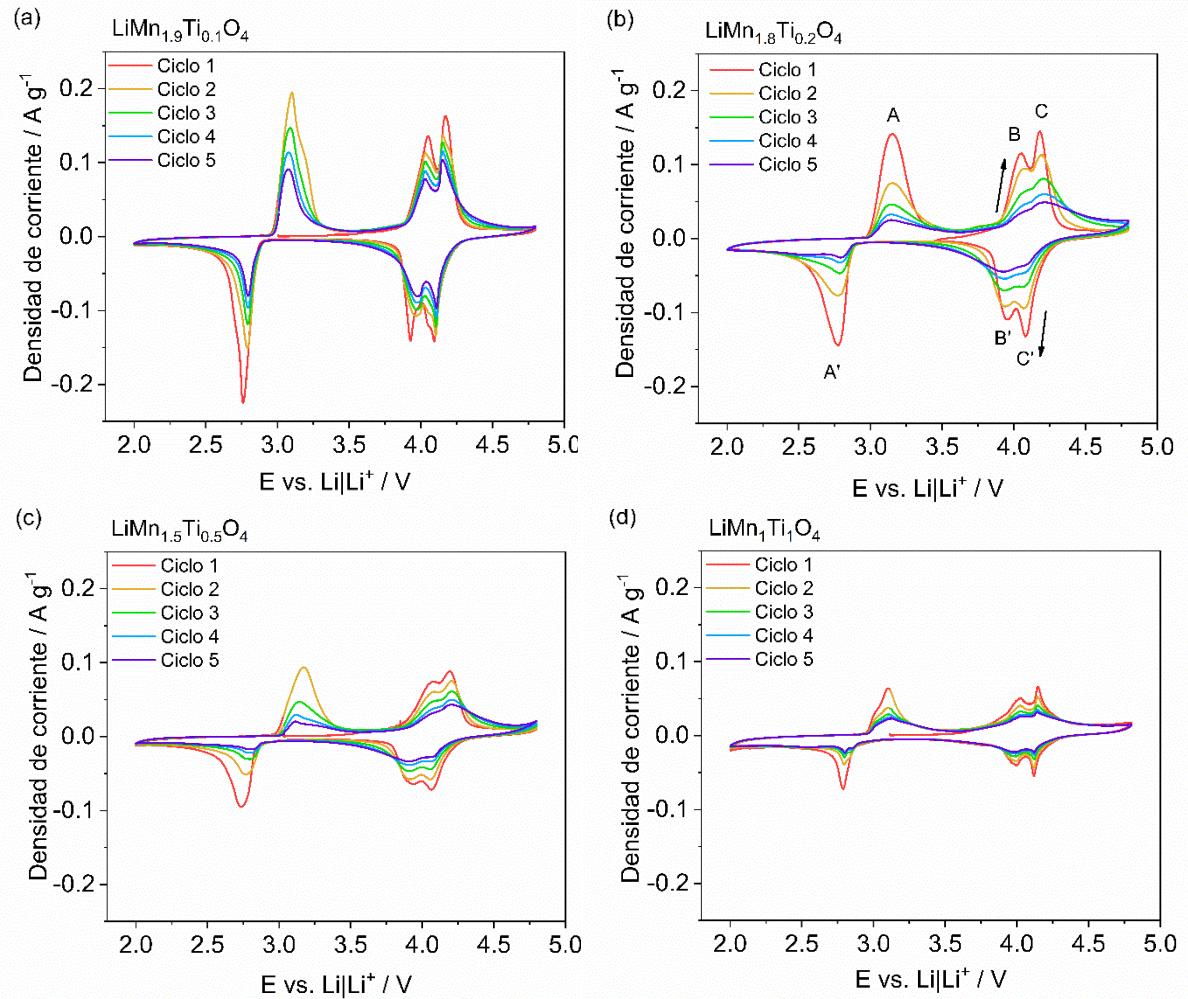
$\text{Li}|\text{Li}^+$ . De forma comparativa, se cicló el material en diferentes ventanas de potencial, los resultados se muestran en la Figura 7.7. Se puede observar que, cuando la ventana de potencial se redujo a 4.6 – 3.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ , la capacidad específica inicial disminuyó a la mitad, aunque la estabilidad mejoró considerablemente durante los primeros 30 ciclos con una retención de la capacidad del 98 % y una eficiencia coulombica del 92 % aproximadamente durante todo el ciclo. Como era de esperar, operar a potenciales más bajos,  $E < 3.0$  V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ , tiene un efecto perjudicial sobre la estabilidad y la eficiencia coulombica de la muestra. Esto, como consecuencia de las transformaciones estructurales irreversibles que sufre la estructura espinela cuando el material se polariza por debajo de dicho potencial, como se demostrará más adelante.



**Figura 5.7.** Ciclabilidad del material activo  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  en diferentes rangos de potencial a  $30.8 \text{ mA g}^{-1}$  (0.1C).

De forma global, a los materiales de cátodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  [ $y = 0.1, 0.2, 0.5, 1$ ], se realizó voltametría cíclica durante los primeros cinco ciclos, en un rango de potencial entre 4.8 y 2.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  a una velocidad de  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ , los voltamogramas se muestran en la Figura 5.8.

En el primer ciclo, todas las muestras mostraron dos picos redox agudos (B y C) en la región de potencial entre 3.9 y 4.1 V vs. Li|Li<sup>+</sup>, atribuidos a una transformación reversible de dos pasos entre LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Mn<sup>4+</sup>,<sup>3+</sup>) y λ -MnO<sub>2</sub> (Mn<sup>4+</sup>) [83, 84], la cual corresponde a una transformación de fase cúbica/cúbica [85]. El mecanismo de esta reacción electroquímica se explica con más detalle en materiales LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que no tienen contenido de titanio [86–88]. Solo unos pocos estudios en la espinela LiMnTiO<sub>4</sub> informan la presencia de un solo pico ancho a 4.1 V vs. Li|Li<sup>+</sup> para la transición Mn<sup>3+</sup>|Mn<sup>4+</sup> lo que sugiere una reacción redox de un solo paso, [52, 62, 67], sin embargo, este no fue el caso en nuestro estudio, donde los dos picos (B y C) fueron claramente visible para Li<sub>x</sub>Mn<sub>2-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>4</sub> [y = 0.1, 0.2, 0.5, 1]; aunque también es evidente que los picos son más anchos y menos agudos cuando se incrementó el contenido de Ti. El pico A (aprox. 3.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>) corresponde al par redox Mn<sup>2+</sup>|Mn<sup>3+</sup>, que de acuerdo con reportes en la literatura corresponde a la transformación de fase irreversible cúbica/tetragonal, culpable del cambio en la celda unitaria y producto de la distorsión Jahn - Teller [85].



**Figura 5.8.** Voltamograma cíclico de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  [ $y=0.1, 0.2, 0.5, 1$ ] en la ventana de potencial 4.8 - 2.0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  a una velocidad constante de  $0.1 \text{ mVs}^{-1}$ .

También, es evidente a partir de los voltamogramas cíclicos de la Figura 5.8 que la carga, entendiendo que es el área bajo la curva de los picos, disminuye significativamente con cada ciclo, esto va en correlación con la pobre ciclabilidad exhibida en la Figura 5.6. Por lo tanto, dopar las espinelas con titanio no previno eficazmente los efectos ocasionados por la distorsión Jahn-Teller y el detrimento de la capacidad específica con el número de ciclos en este informe. Sin, embargo, estudios con materiales de espinelas sintetizados a través de

métodos de estado sólido informan una mejora en la ciclabilidad después de agregar titanio, aunque los tamaños de partículas fueron significativamente mayores que los reportados en el presente estudio. Se aclara, que el titanio es electroquímicamente inerte en la ventana de potencial que se trabajó, es decir, 4.8 – 2.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>, ya que este reporta un pico redox a 1.8 V vs. Li|Li<sup>+</sup> [62].

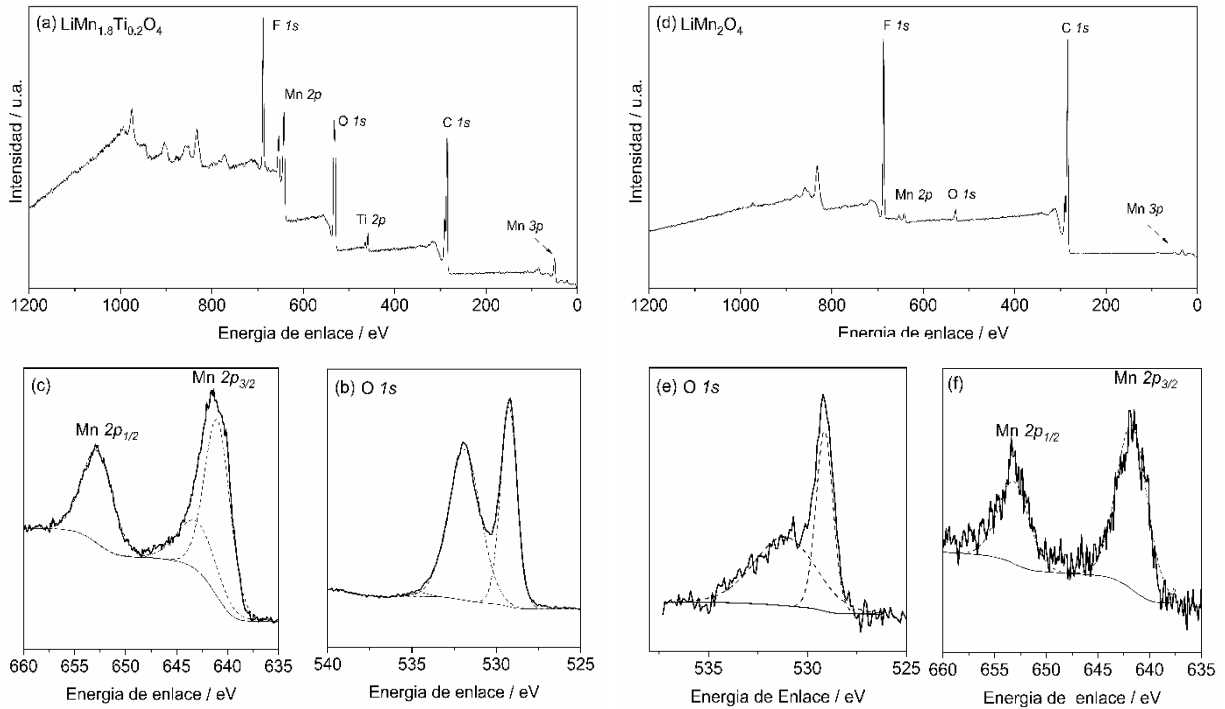
De acuerdo con los resultados preliminares, las siguientes discusiones se centran en el estudio del comportamiento electroquímico de la espinela que mostró mejor rendimiento, es decir, LiMn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>, con el fin de dilucidar a profundidad el proceso de degradación que da como resultado un pronunciado detrimento de la capacidad específica. Vale la pena señalar que, para este estudio he centrado la atención en entender el proceso de pérdida de la capacidad en este material, más que en optimizar las capacidades específicas. Dicha optimización la realizaré en capítulos siguientes

#### 5.4.2. Análisis del detrimento de la capacidad de la espinela LiMn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>

Los cátodos prístinos LiMn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> y LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se caracterizaron por XPS, en la Figura 5.9.a y 1.9.d se ven los espectros “Survey”, respectivamente. De acuerdo con la Figura 5.9.a se logró determinar los niveles de energía para las especies de Mn, Ti y O en la espinela LiMn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>. De igual manera, se encontró las señales para F 1s y C 1s relacionadas con la presencia de PDVF (aglutinante) y carbono super P®. Para el caso del oxígeno, se relacionó el orbital O 1s (Figura 5.9.b), donde aparecen claramente dos picos. El primero asociado con óxidos metálicos (529.3 eV) y el segundo hacer referencia a óxidos metálicos defectuosos (531.9 eV) [86, 89]. La deconvolución del espectro de alta resolución del Mn (Figura 5.9.c), muestra un desdoblamiento en el orbital Mn 2p<sub>3/2</sub> (641.2 eV), correspondiente

a óxidos metálicos [89]. Cuanto mayor es la energía de enlace, mayor es el estado de oxidación de las especies de Mn. La deconvolución de dicha señal asimétrica mostró dos picos posicionados en 641.0 y 643.0 eV, los cuales podrían estar asociados a  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ , respectivamente [[89, 90]. Con base en el cálculo del área de los picos, se encontró mayor porcentaje de área para el  $Mn^{3+}$  en la estequiometría  $LiMn_{1.8}Ti_{0.2}O_4$ , donde a priori se esperaba una contribución mayor de este ion debido a la sustitución parcial de  $Mn^{4+}$  por  $Ti^{4+}$ . Se podría realizar una determinación precisa del estado de oxidación del Mn analizando el pico en el orbital Mn 3s a partir de curvas de calibración para el nivel 3s según lo informado por Wu y colaboradores [91], no obstante, no se obtuvo el espectro de alta resolución para este orbital.

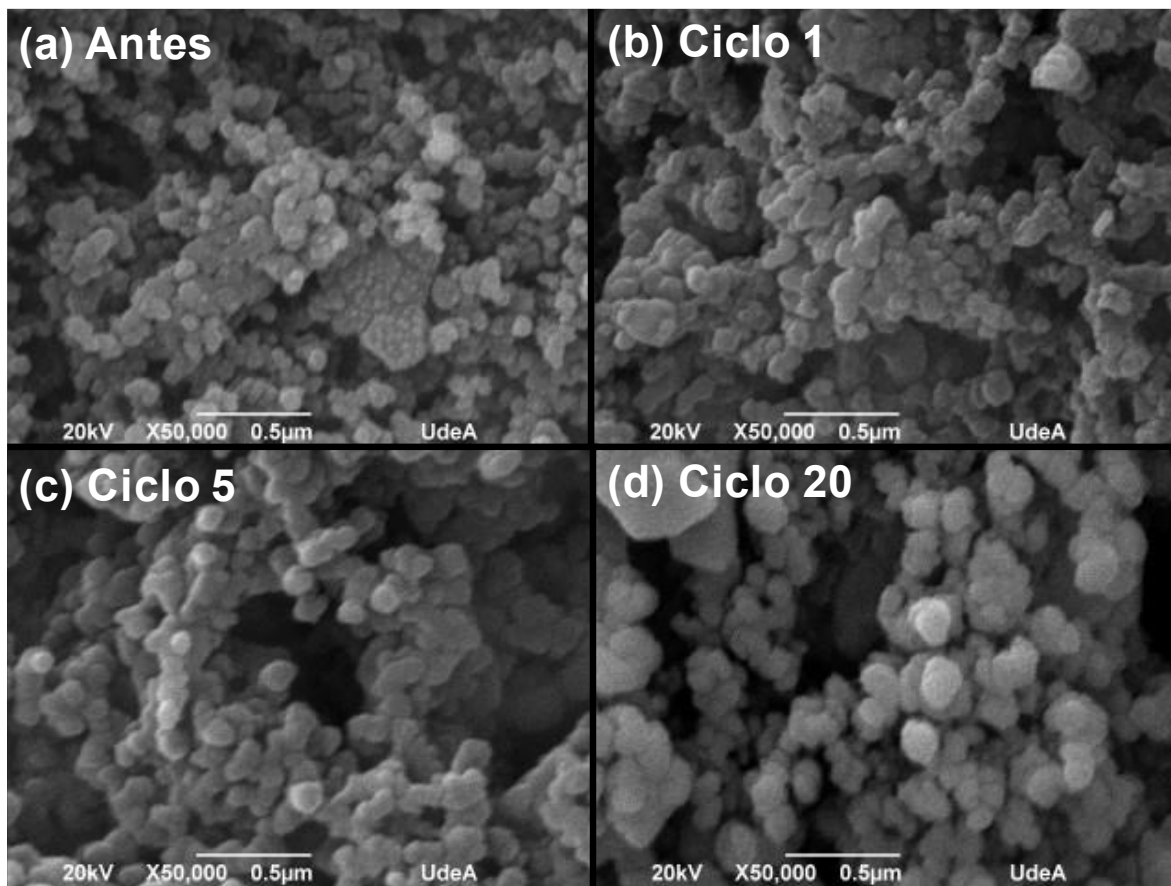
Se calculó  $\Delta E$  para el material prístino  $LiMn_{1.8}Ti_{0.2}O_4$ , obteniendo un valor de 5.36 eV. De acuerdo con la literatura, este valor corresponde a manganeso con un estado de oxidación promedio de +3.12, resultado que va en correlación con los datos ya reportados [91]. De igual manera, los análisis de XPS también se realizaron para el material activo  $LiMn_2O_4$ , en las Figuras 5.9 (d, e, f) se muestran los espectros “Survey” y de alta resolución para el oxígeno y manganeso. Como era de esperar, el espectro “Survey”, Figura 5.9.d no mostró los picos relacionados con el titanio y el  $Mn^{2+}$ , este último generalmente se manifiesta como un pico satélite a 647 eV (Mn 2p). Además, el pico correspondiente al orbital Mn 2p<sub>3/2</sub> apareció en 641.5 eV, lo que demuestra que el estado de oxidación promedio del manganeso es principalmente 3+ [89].



**Figura 5.9.** Espectro XPS para los cátodos  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  y  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , (a,d) espectro survey y espectro de alta resolución para (b,e)  $\text{O } 1s$  y (c,f)  $\text{Mn } 2p$ .

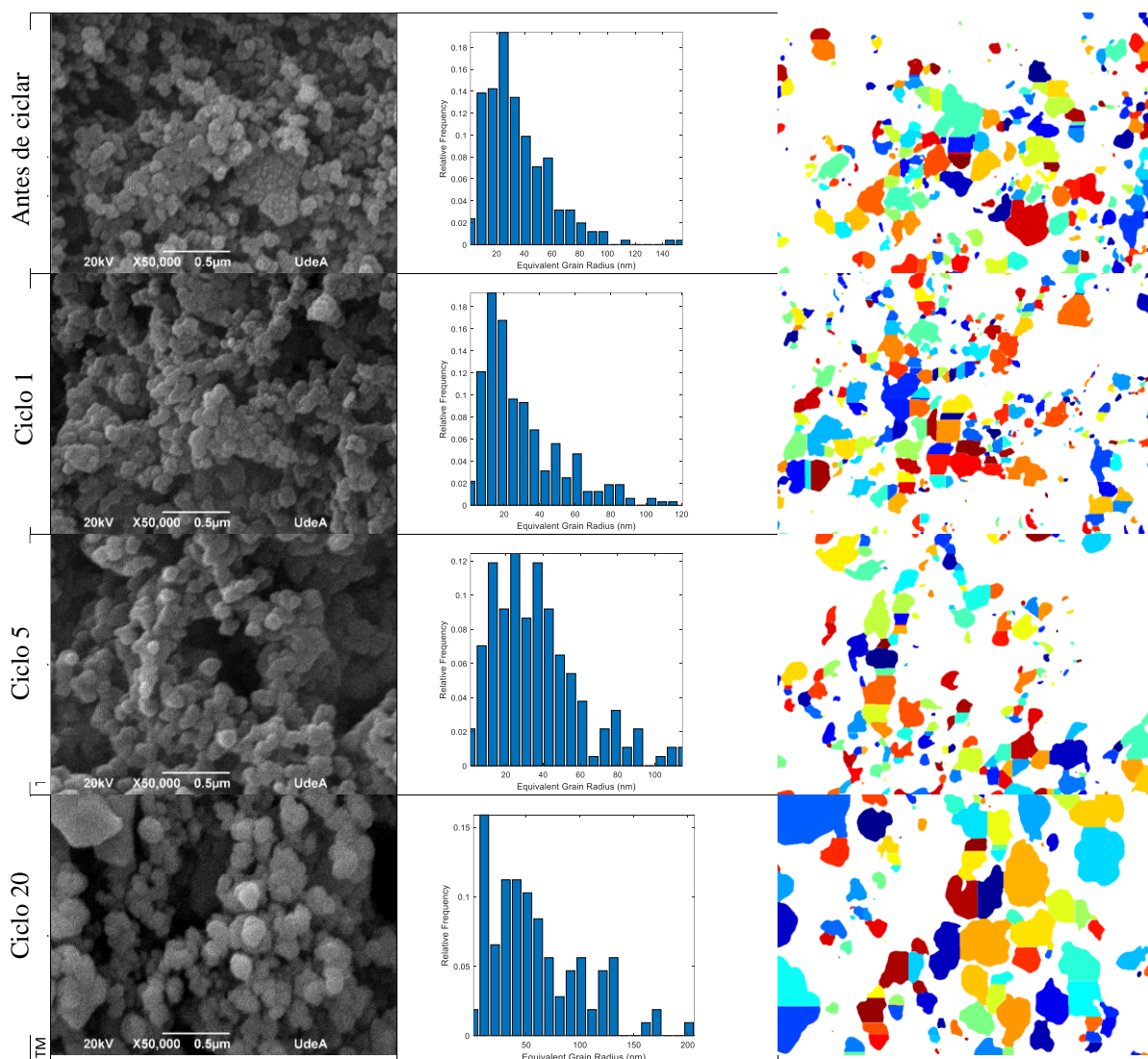
A partir de las imágenes SEM, se estudió el efecto del ciclado en la morfología del material del cátodo  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ . Las imágenes se realizaron al material de cátodo ex situ en diferentes estados de carga (4.6, 4.0, 3.4, 2.8, 2.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ ) y diferentes números de ciclos (1, 5 y 20 ciclos). Para esto, 20 muestras del mismo material del cátodo ( $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ ) se ciclaron por separado y se detuvieron en las condiciones mencionadas con anterioridad. Como observación inicial, se encontró que las muestras detenidas durante el mismo ciclo a diferentes potenciales de carga no mostraron diferencias morfológicas claras en las imágenes SEM; sin embargo, la evaluación del material de los cátodos en diferentes ciclos y, en el mismo estado de carga sugirió un aumento en el tamaño de partícula con el incremento en el número de ciclos, tal como se puede ver en la Figura 5.10.





**Figura 5.10.** imágenes SEM del electrodo de cátodo  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ , (a). antes del ciclado y después (b) ciclo 1, (c) ciclo 5 y (d) ciclo 20 detenido a 4.0 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ .

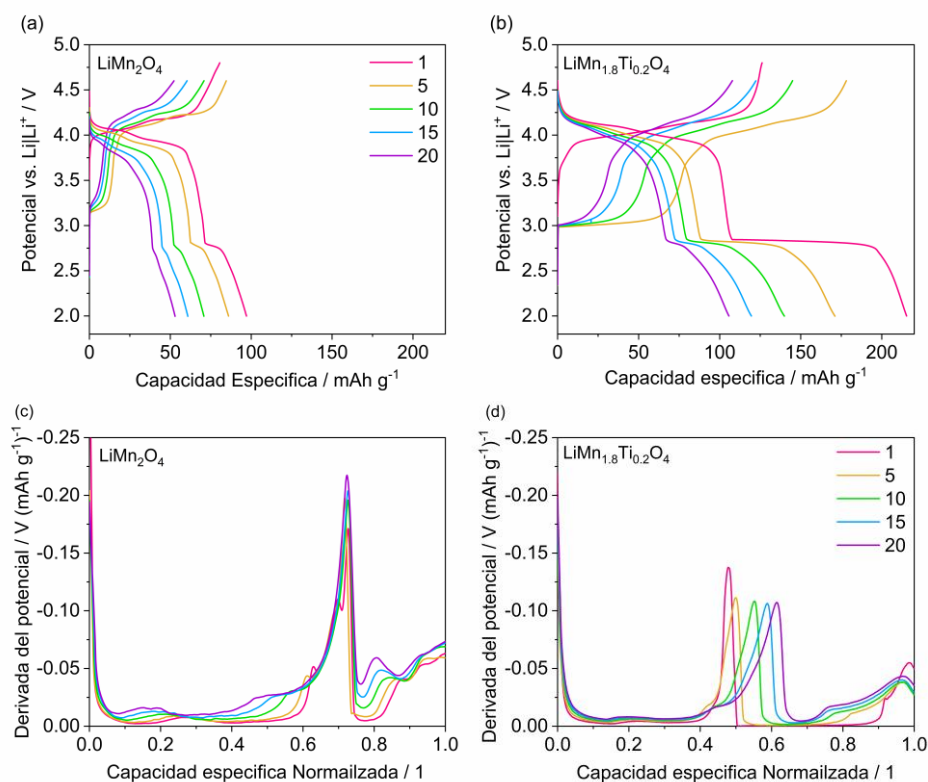
El tamaño de las partículas se calculó mediante el algoritmo reportado por Rabbani y colaboradores [92], en la Figura 5.11 se muestra con más detalle los cálculos estimados. El tamaño de partícula promedio aumentó de 69 nm en el material prístino a 119 nm en el ciclo 20. Se realizó un experimento similar para  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , aunque no hubo evidencia concluyente de cambios en el tamaño de partícula con el número de ciclos para la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .



**Figura 5.11.** Análisis de las imágenes SEM del electrodo de cátodo con la espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  antes de ciclar y después del ciclo 1, ciclo 5, y ciclo 20 detenido en 4.0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ .

De forma comparativa, para estudiar el efecto del Ti en la ciclabilidad de la espinela, en la Figura 5.12.a y 5.12.b se muestran los perfiles de carga/descarga para las espinelas  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ , respectivamente. Realizados a corriente específica de  $30.8 \text{ mA g}^{-1}$  en una ventana de potencial entre 4.6 – 2.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ . Dos procesos se pueden ver a 4.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ , donde se logra apreciar dos mesetas claramente, dichas señales van en correlación con

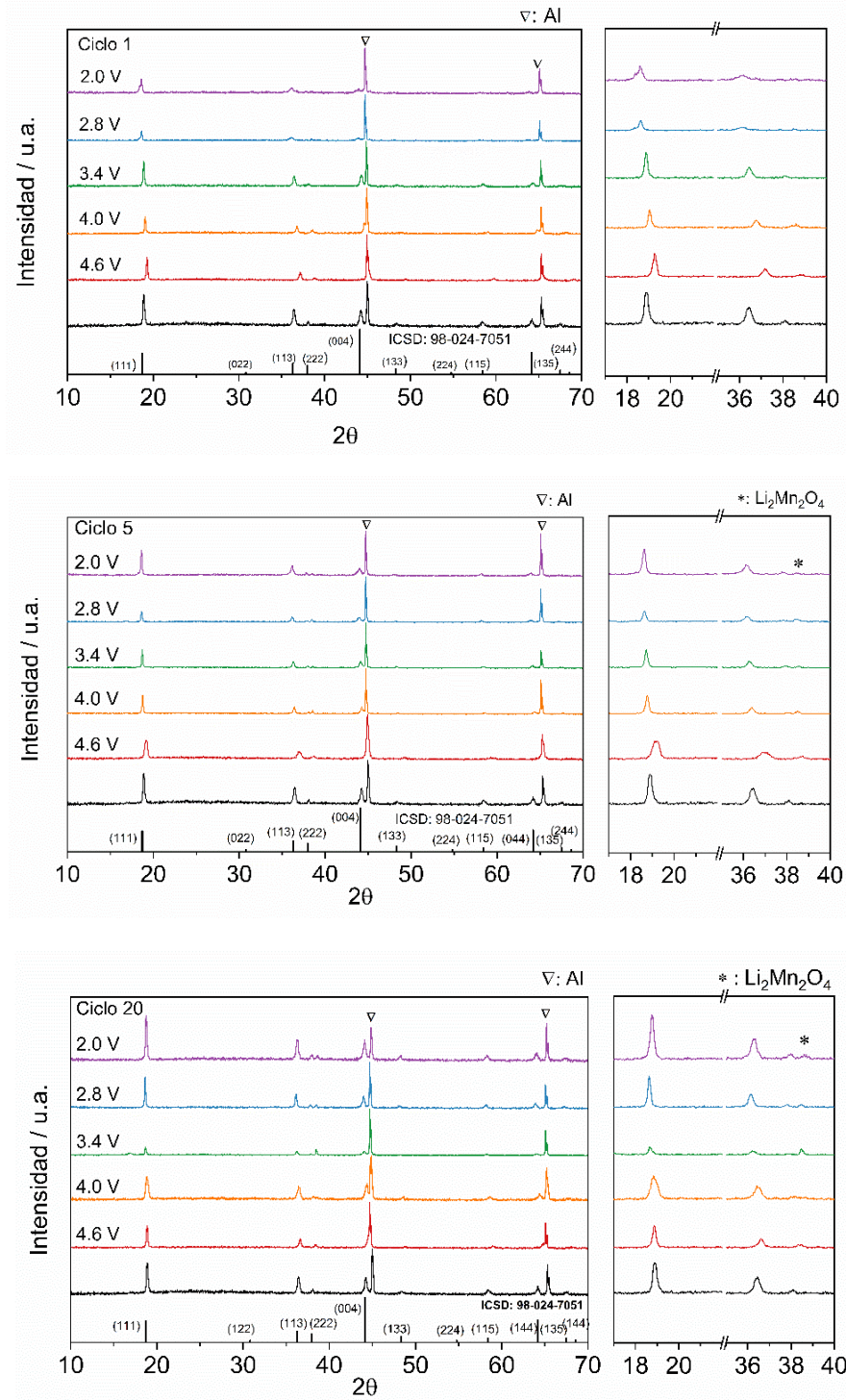
los picos B y C reportados en los ensayos de voltametría cíclica. Además de un proceso redox a 2.8 V vs. Li|Li<sup>+</sup> correspondiente al pico A de la Figura 5.8. Cabe destacar que la adición de Ti permite mejorar la capacidad de carga, tanto para los pares redox a 4.0 como a 2.8 V vs. Li|Li<sup>+</sup>, consiguiendo una capacidad específica neta de 215 mA h g<sup>-1</sup> superior a la obtenida para LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 97 mA h g<sup>-1</sup>. Como se informó anteriormente, la capacidad de carga mejorada podría deberse a una estructura [Mn<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>4</sub> más estable en relación con el Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y también a la diferencia en el mecanismo de inserción/extracción del litio en la región de 2.8 V, donde en ausencia de titanio se favorece la transformación entre las fases cúbica y tetragonal, mientras que en las espinelas dopadas con Ti el mecanismo está relacionado con el par redox Mn<sup>2+</sup>|Mn<sup>3+</sup> [67]. Durante la descarga por debajo de 3V, la estructura de espinela cambia de Li<sub>1-y</sub>MnTiO<sub>4</sub> (estado des-litiado) a la fase de sal de roca Li<sub>1+x</sub>MnTiO<sub>4</sub> (estado litiado), en el cual el Li<sup>+</sup> estequiométrico ocupa las posiciones 16c, es decir, [Li<sub>2</sub>]<sub>16c</sub>[Mn<sup>2+</sup> Ti<sup>4+</sup>]<sub>16d</sub>O<sub>4</sub>, obteniendo una estructura cúbica intacta, debido a la presencia de Ti que disminuye la transformación parcial durante la descarga profunda [43, 67].



**Figura 5.12.** Perfil de carga/descarga de los materiales activos. (a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y (b)  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  realizado a corriente constante de  $30.8 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.1 \text{ C-rate}$ ) entre  $4.6 - 2.0 \text{ V}$  vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  y (c,d) derivada del potencial vs. capacidad especifica normalizada.

La grafica de la derivada del potencial frente a la capacidad especifica normalizada, ofrece un enfoque para estimar la fracción de carga asignada a cada par redox y cómo cambia esta fracción a lo largo del ciclo. En la Figura 5.12.c se muestra el comportamiento para la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , donde se evidencia que la carga acumulada a  $4.0 \text{ V}$  vs  $\text{Li}|\text{Li}^+$  representa el 72% de la capacidad total de carga, mientras que el 28% restante corresponde al par redox a  $2.8 \text{ V}$  vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ , estas fracciones se mantuvieron constantes por más de 20 ciclos. Por otro lado, la espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  exhibió igual capacidad de carga para ambos procesos durante el primer ciclo; sin embargo, la capacidad de carga del proceso a  $2.8 \text{ V}$  vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  se reduce del 50 % al 40 % de la capacidad total al final del ciclo 20 (Figura 5.12.d).

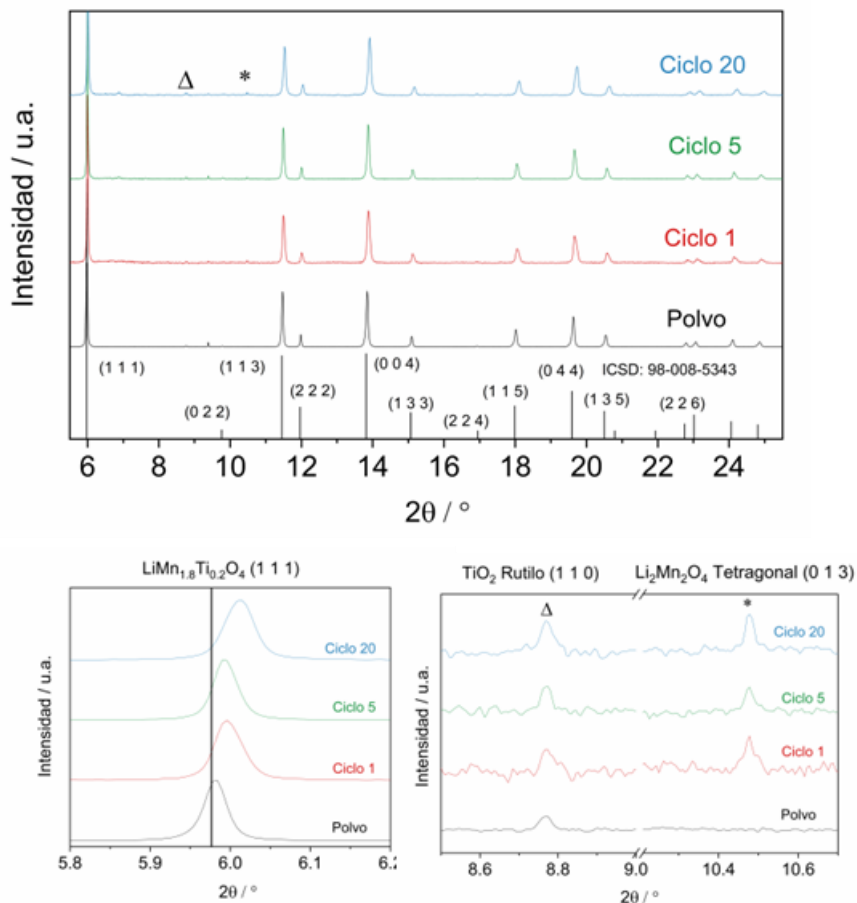
También se realizó DRX ex - situ al material de cátodo en diferentes estados de carga (4.6, 4.0, 3.4, 2.8, 2.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>) y diferentes números de ciclos (1, 5 y 20 ciclos). La Figura 5.13 muestra los patrones DRX de los electrodos durante el ciclado a diferentes estados de carga (4.6, 4.0, 3.4, 2.8 y 2.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>). Para todos los ciclos, el pico de difracción a 18.7°, plano (1 1 1) cambió con el nivel de carga/descarga. Para la carga, los iones de litio se extrajeron de la estructura de espinela a potenciales más altos; por lo tanto, los picos de difracción de la fase cúbica se desplazaron hacia ángulos de difracción más altos, lo que indica una contracción de la red. Por el contrario, cuando los iones de litio se insertaron nuevamente en la estructura durante la descarga, es decir, a potenciales más bajos, los picos de difracción se desplazaron hacia ángulos más bajos. El cambio de pico durante el proceso de carga y descarga indicó una contracción y expansión de la red. Estos resultados fueron consistentes con el informe de Zhang et al [67].



**Figura 5.13.** Patrones de Difracción de rayos X del material de cátodo tipo espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  en diferentes estados de carga durante el ciclado, (a). 1, (b). 5 y (c). 20 ciclos.

Chen y colaboradores propusieron que la meseta que aparece en 2.8 V vs. Li|Li<sup>+</sup>, tal como se ve en la Figura 5.12.a y la Figura 5.12.b, se atribuye a la reducción de Mn<sup>3+</sup> a Mn<sup>2+</sup>, lo que implica la inserción de iones de litio en sitios octaédricos 16c de la estructura de la espinela, acompañada de una transformación de fase cúbica a tetragonal [43]. La fase tetragonal se evidenció en los patrones de DRX durante el proceso de descarga cuando el cátodo LiMn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> alcanzó potenciales por debajo de 2.8 V vs. Li|Li<sup>+</sup>, región donde la mayor parte de la fase cúbica se transforma en una fase tetragonal. La presencia de la fase tetragonal acelerará el desvanecimiento de la capacidad, que es una de las razones del bajo rendimiento en el ciclado de los materiales de espinela cuando se ciclan en una ventana de potencial amplia [50]. Esta transición estructural cúbica/tetragonal se puede ver en los ciclos 5 y 20 del patrón de DRX de la Figura 5.13. específicamente, la señal débil que se observa en el ángulo 2θ=38.4°, correspondiente al plano (0 0 4), de acuerdo con el patrón ICSD 98-020- 1557 para fase tetragonal Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (símbolo \*). Para confirmar estos resultados, se realizó ensayos de DRX con luz de sincrotrón ex situ (SDRX) para el material de cátodo LiMn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> detenidos a 3.4 V vs. Li|Li<sup>+</sup> para los mismos ciclos y se comparó el resultado con el material activo prístino (Figura 5.14). En los resultados se observó los picos típicos para la espinela cúbica LiMn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>, Además se encontró rastros de la fase tetragonal Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a partir del ciclo 1, patrón ICSD 98-020-1557, como un indicio de la irreversibilidad de la transformación cúbica/tetragonal que ocurre a potenciales de electrodo < 2.8 V vs. Li|Li<sup>+</sup>. Cabe mencionar que no hubo una tendencia clara en el aumento de la intensidad del pico a 10.47°, correspondientes al plano (0 1 3), aunque se infiere que podría no aumentar con el ciclado debido a la propensión de la fase tetragonal a disolverse en el electrolito con el número de ciclos [80]. De igual forma, se evidencia pequeñas trazas de TiO<sub>2</sub>/rutilo; A priori, se esperó que la intensidad máxima relativa del pico del TiO<sub>2</sub> (aprox. 8,78°) aumentaría con

el número de ciclos; no obstante, esto no se observó debido a la baja concentración relativa de  $\text{TiO}_2$  con respecto a la fase principal de la muestra.



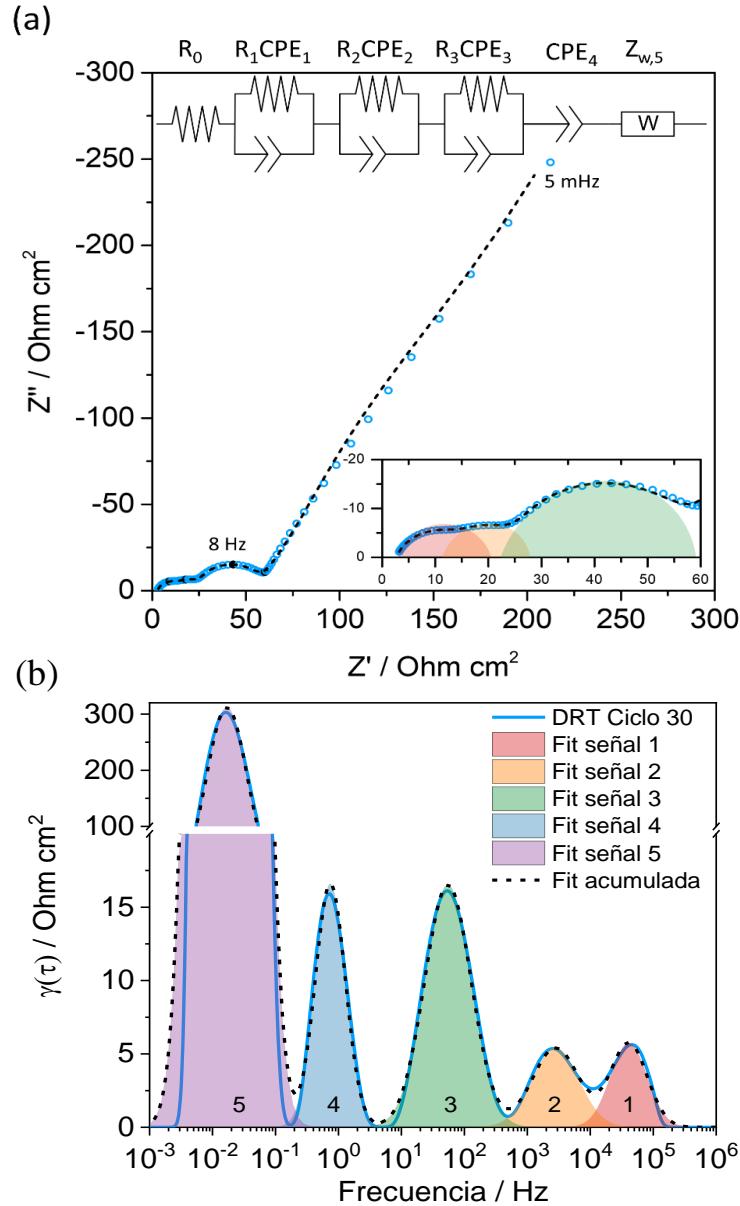
**Figura 5.14.** Patrones de Difracción de rayos X con luz sincrotrón del material de cátodo tipo espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  detenido a 3.4V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  en diferentes números de ciclos y el material activo prístino.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), al ser una técnica versátil y no destructiva, se realizó en diferentes estados de carga y a diferente número de ciclos en el material de cátodo  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ . La batería ( $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  |  $1.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$  EC: DMC



1:2 | Li metal) se cicló en dos ventanas de potenciales diferentes, 4.6 – 2.0 y 4.6 – 3.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>.

En la Figura 5.15.a y 5.15.b se observa el diagrama típico de Nyquist y la distribución de los tiempos de relajación (DRT), respectivamente, en el ciclo 30, cuando la batería fue ciclada entre 4.6 y 2.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup> se observan cinco procesos, claramente identificables. Como es habitual,  $R_0$  se asoció a las resistencias óhmicas del electrolito y del separador. A altas frecuencia se observan 2 proceso, el primer proceso a altas frecuencias ( $R_1CPE_1$ ,  $10^5 - 10^4$  Hz) suele estar asociado a la interfaz cátodo | aluminio y el segundo ( $R_2CPE_2$ ,  $10^3 - 10^4$  Hz) a la transferencia de iones Li<sup>+</sup> a través de la SEI en la superficie del ánodo, en este caso Li metal [71]. Se encontró un proceso a frecuencias intermedias ( $R_3CPE_3$ ,  $10^1 - 10^3$  Hz) en las baterías que fueron cicladas en el rango de 2.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>, el cual fue asociado a la impedancia de la transferencia de carga que ocurre en la interfaz  $LiMn_{1.8}Ti_{0.2}O_4$  | Electrólito. Finalmente, los procesos a frecuencias más bajas ( $< 10^{-1}$  Hz) se asociaron a la difusión e intercalación de iones Li<sup>+</sup> en estado sólido a través del material activo. Estos procesos se ajustaron a un elemento de fase constante ( $CPE_4$ ) en serie con un elemento de Warburg de longitud finita ( $Z_{w,s}$ ) según el modelo de difusión e intercalación propuesto por Levi y Aurbach [93], modelo también utilizado con éxito por Schmidt y colaboradores para un material de cátodo de tipo olivino [71]. El análisis EIS de la espinela dopada con Ti también fue realizado por Xiong y colaboradores [94], a diferencia del presente trabajo, Xiong indicó la existencia de tres procesos, relacionados con tres constantes de tiempo designadas como resistencia a la transferencia de carga, difusión de longitud finita y capacitancia intrínseca, las cuales representó mediante un circuito eléctrico equivalente simple constituido por elementos pasivos RC-W-C en un arreglo en serie.

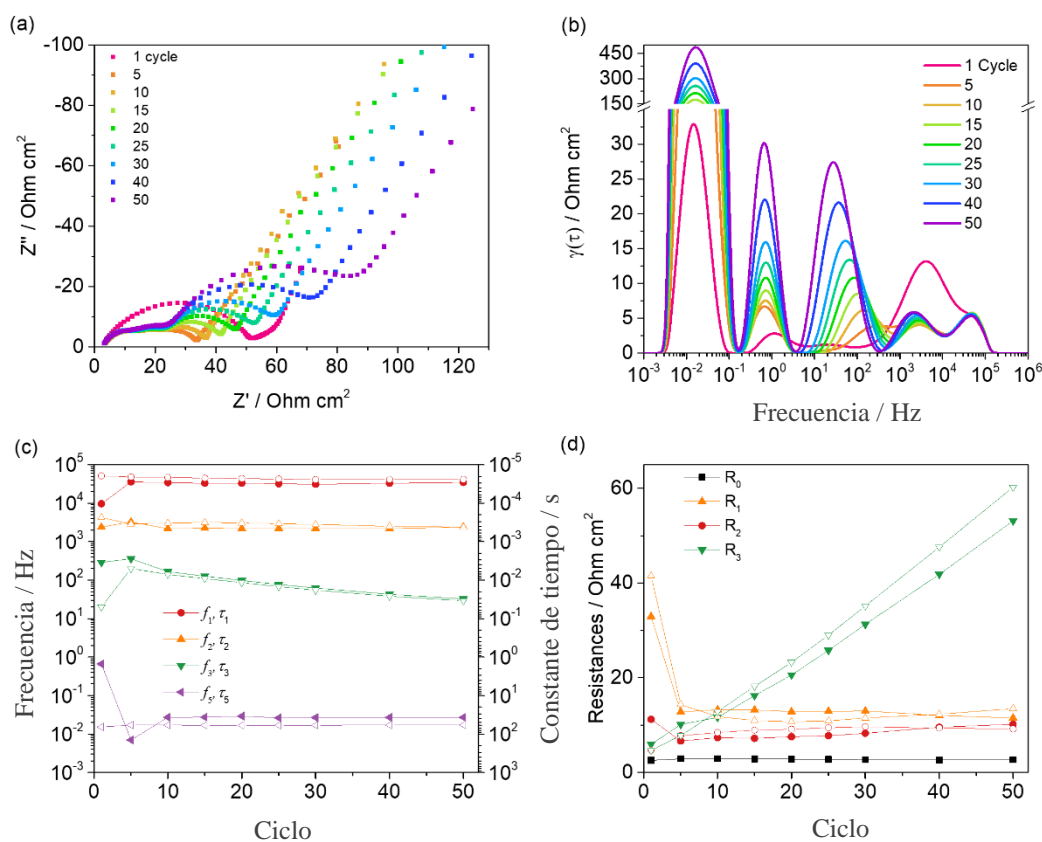


**Figura 5.15.** (a) Gráficas de Nyquist de los espectros de impedancia, (b). Espectros DRT calculados para el sistema  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4 \mid 1.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 \text{ EC:DMC } 1.2 \mid \text{Li metálico}$  detenido a 4.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  y después del ciclo 30 en una ventana de potencial de 4.6 – 3.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ , Inserto se muestra el ajuste del circuito eléctrico equivalente del espectro, (b) Espectro DRT calculado con las constantes de tiempo asociadas a los cinco procesos observados y respectivos picos deconvolucionados.

Las baterías cicladas en el rango de 4.6 y 2.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup> mostraron un aumento distintivo en la impedancia de transferencia de carga de la interfaz de LiMn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>|electrolito, R<sub>3</sub>CPE<sub>3</sub> (10<sup>1</sup> a 10<sup>3</sup> Hz), como se puede ver en el diagrama de Nyquist. de la Figura 5.16.a y espectros DRT en la Figura 5.16.b. Mientras tanto, la impedancia de los otros dos procesos a altas frecuencias permaneció casi constante. Las constantes de tiempo  $\tau_i$ , obtenidas del ajuste del circuito eléctrico equivalente y DRT fueron muy similares, como se muestra en la Figura 5.56c. Como era de esperar,  $\tau_1$  y  $\tau_2$  se mantuvieron casi constantes con el ciclo, mientras que  $\tau_3$  presentó una disminución significativa con el número de ciclo, lo que podría estar relacionado con procesos de transferencia de carga más lenta en la interfaz LiMn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>|electrolito.

La Figura 5.16.d muestra la variación de las resistencias en función del número de ciclos para cada proceso. La resistencia óhmica R<sub>0</sub> es constante durante todo el experimento, mientras que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> reportan una fuerte disminución en los primeros ciclos, esto podría estar relacionado con el acondicionamiento de la batería y la formación del SEI en el ánodo. En correlación con los resultados anteriores, la resistencia de la transferencia de carga en la interfase de LiMn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>|electrolito R<sub>3</sub> aumentó linealmente con el ciclo. Las evidencias encontradas en este estudio de EIS, no habían sido informadas previamente y pueden estar relacionado con la aparición de la fase tetragonal en la interfaz de las partículas del material activo, observación ya respaldada por los resultados DRX y SDRX, mostrados con anterioridad. De igual forma, como se puede apreciar el proceso de difusión de los iones Li ( $\tau_5$ ) también se vio afectado, debido al aumento significativo en su impedancia; sin embargo, la constante de tiempo asociada a este proceso no cambia con el ciclo, ver Figura 5.16.c. Esto

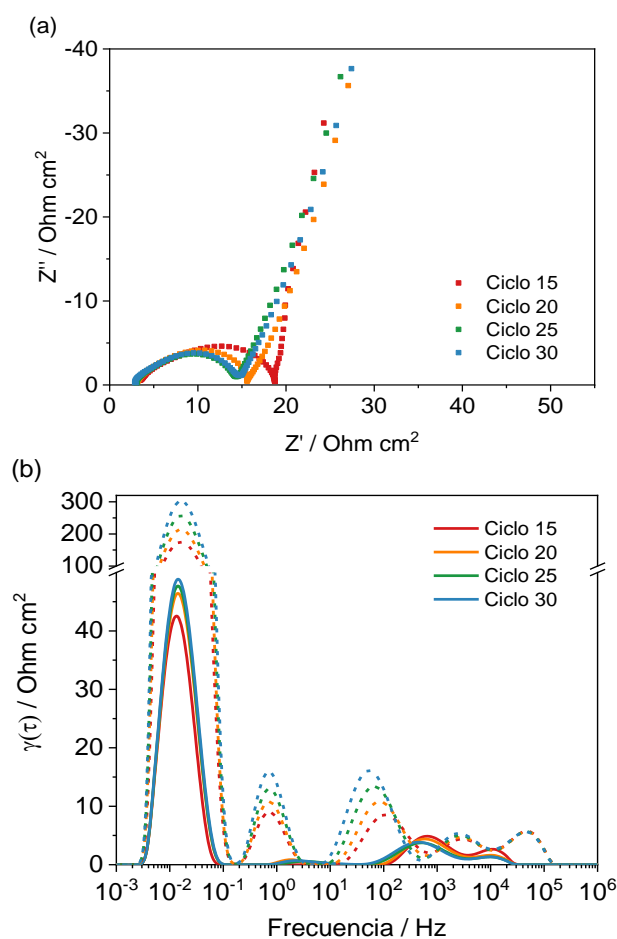
podría significar que el aumento de la resistencia es principalmente un efecto superficial en la interfaz  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ |Interfaz de electrolito.



**Figura 5.16.** (a) Gráficas de Nyquist de los espectros de impedancia, (b). Espectros DRT calculados para el sistema  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4 \mid 1.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{LiPF}_6 \text{ EC:DMC } 1.2 \mid \text{Li}$  metálico detenido a 4.0 V vs.  $\text{Li} \mid \text{Li}^+$ . Las medidas se realizaron en diferentes ciclos en una ventana de potencial de 4.6 – 2.0 V vs.  $\text{Li} \mid \text{Li}^+$ , (c). constantes de tiempo y (d). cálculo de las resistencias usando los elementos del circuito equivalente ajustado (símbolo sólido) y deconvolución de los espectros DRT (símbolos abiertos) en función del número de ciclos.

Para probar esta hipótesis, también se realizó medidas de impedancia para el sistema  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4 \mid 1.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{LiPF}_6 \text{ EC: DMC } 1:2 \mid \text{Li}$  metal en la ventana de potencial 4.6 – 3.0 V vs.  $\text{Li} \mid \text{Li}^+$ . En la Figura 5.17.a y 5.17.b muestra el diagrama típico de Nyquist y la

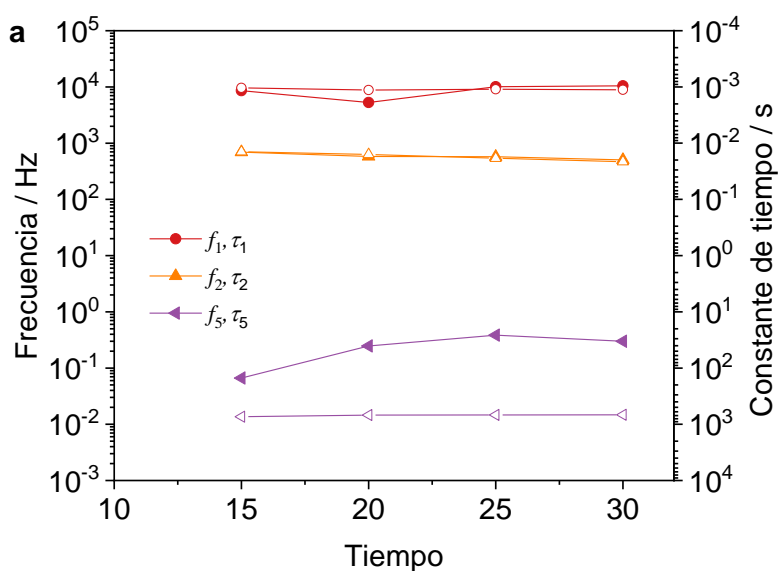
distribución de los tiempos de relajación (DRT), respectivamente, en diferentes números de ciclos. Específicamente, el proceso a frecuencias intermedias ( $R_3CPE_3$ ,  $10^1 - 10^3$  Hz) no fue visible en los gráficos de Nyquist; quizás este proceso, asociado a la resistencia de la transferencia de carga en la interfase material activo | electrolito, exista, no obstante, su impedancia fue muy baja para ser cuantificada con precisión. Para este sistema, se utilizó un modelo similar al descrito con anterioridad, pero sin el proceso a frecuencias intermedias ( $R_3CPE_3$ ). A modo general, se observó una tendencia similar en las constantes de tiempo y las resistencias con el número de ciclo, tal como se muestra en la Figura 5.17.

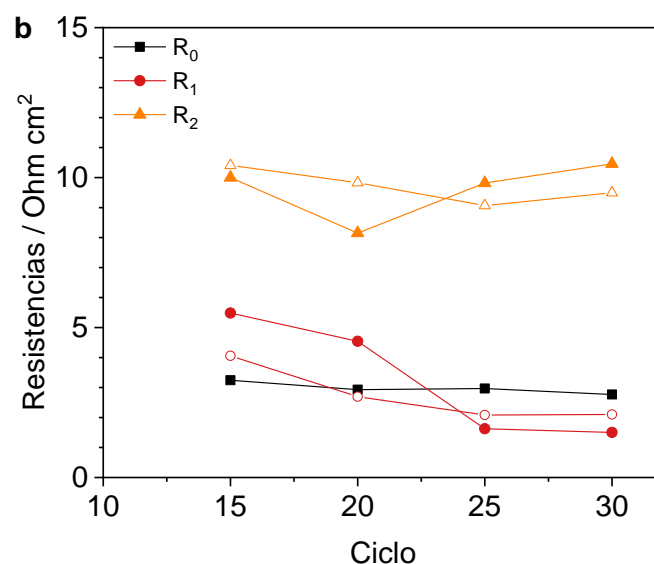


**Figura 5.17.** (a). Gráficas de Nyquist de los espectros de impedancia, (b). Espectros DRT calculados para el sistema  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  |  $1.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 \text{ EC:DMC } 1.2$  | Li metálico

detenido a 4.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>. Las medidas se realizaron en diferentes ciclos en una ventana de potencial de 4.6 – 3.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup> (líneas sólidas) y de 4.6 – 2.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup> (líneas punteadas) de forma comparativa.

La ausencia de la impedancia R<sub>3</sub>CPE<sub>3</sub>, a frecuencias de 10<sup>2</sup> Hz también es evidente en los espectros DRT que se muestran en la Figura 5.17b, en comparación con los espectros de DRT de baterías cicladas entre 4.6 y 2.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup> que se muestran como líneas discontinuas en la misma figura. Por lo tanto, cuando el material activo LiMn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> se cicló entre 4.6 y 3.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>, solo se observaron los procesos relacionados con la interfaz cátodo | aluminio, la difusión de los iones de Li<sup>+</sup> a través de la SEI y la difusión en estado sólido a través del material activo. También vale la pena notar que la magnitud de la impedancia del proceso de baja frecuencia, es decir, la difusión de iones de litio no aumenta significativamente durante el ciclo en relación con las muestras cicladas entre 4.6 y 2.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup> (ver Figura 5.16.b). Además, τ<sub>5</sub> permanece sin cambios durante el ciclo, tal como se muestra en la Figura 5.18.a.



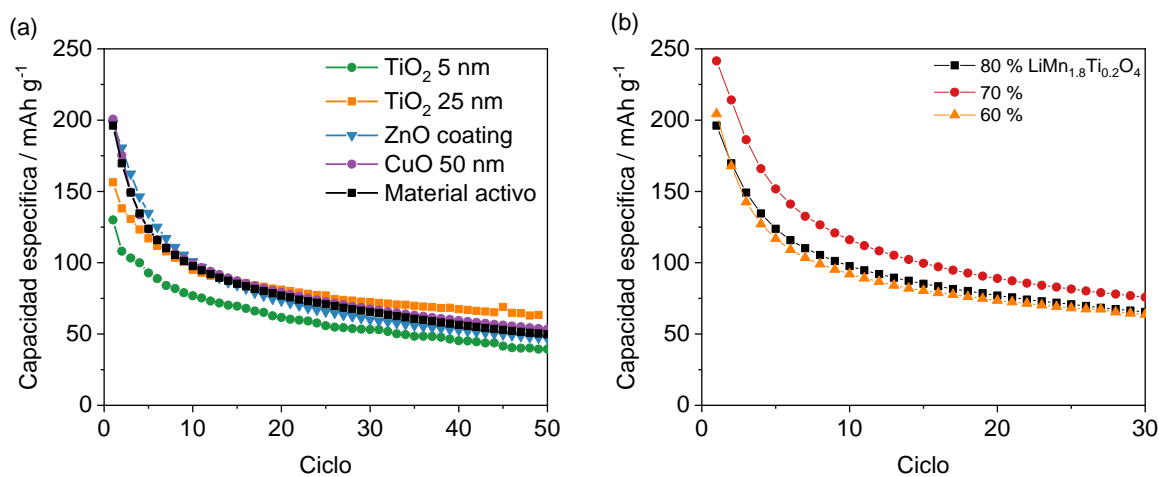


**Figura 5.18.** (a). constantes de tiempo y (b). cálculo de las resistencias usando los elementos del circuito equivalente ajustado (símbolo sólido) y deconvolución de los espectros DRT (símbolos abiertos) en función del número de ciclos. para el sistema  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  |  $1.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 \text{ EC:DMC } 1.2$  | Li metálico detenido a 4.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup> en una ventana de potencial de 4.6 – 3.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>.

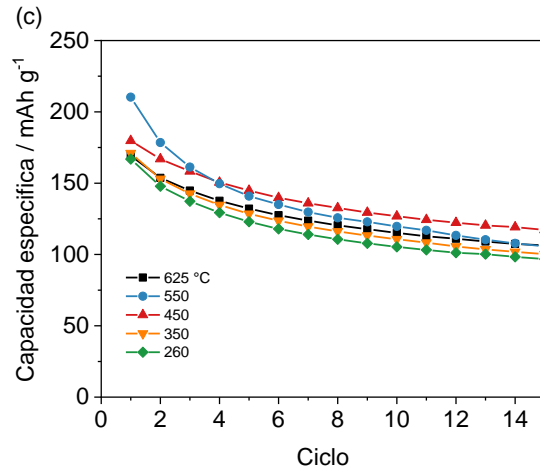
Con base en los resultados preliminares, se realizó un primer acercamiento, explorando algunas alternativas para disminuir el deterioro de la capacidad del material de cátodo. Inicialmente, se agregó óxidos de sacrificio a la suspensión utilizada para fabricar los electrodos, con el objetivo de proteger el material activo contra el compuesto HF formado a partir de la reacción entre el electrolito y el agua. Los óxidos utilizados fueron, CuO (3 %, tamaño < 50 nm) [95], TiO<sub>2</sub> (3 %, tamaños 5 nm y 25 nm) [96] y recubrimientos de ZnO [97], cada uno añadido por separado; Los resultados que se muestran en la Figura 5.19.a indican que no se evidenció un efecto favorable en la retención de la capacidad. Por lo tanto, los óxidos empleados o posiblemente los porcentajes usados no mitigaron a priori las posibles

reacciones secundarias que se pudieran estar presentando por la formación de HF en solución. De igual manera, se varió la relación de material activo: aglutinante (PVDF):carbón super P®, (80:10:10, 70:15:15 y 60:20:20) con la esperanza de aumentar la conductividad y contacto entre partículas, sin embargo esta estrategia también fue ineficaz, tal como se ve en la Figura 5.19.b. Finalmente, la temperatura de extracción del material activo en el horno durante la calcinación también se varió para modificar la cristalografía de las partículas como se ha informado para otros materiales de cátodo [98], sin embargo, esta estrategia no fue efectiva y los problemas de deterioro en la capacidad persistieron (Figura 5.19.c).

En consecuencia, en los siguientes capítulos se exploran nuevas estrategias y alternativas con la intención de mejorar la respuesta electroquímica del material de cátodo para aplicaciones en baterías de Ion-Li.







**Figura 5.19.** ciclabilidad del material activo  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  con (a). diferentes óxidos de sacrificio de HF, (b) porcentajes de material activo en el electrodo, y (c) diferentes temperaturas de enfriamiento post- calcinación. Las medidas se realizaron en una ventana de potencial de 4.6 – 2.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  a  $30.8 \text{ mA g}^{-1}$  (0.1 C)

## 5.5. Conclusiones

Las espinelas  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  [ $y = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1$ ] se sintetizaron con éxito mediante un sencillo método sol-gel, obteniendo tamaños de partículas entre 50 y 150 nm con pequeñas trazas de impurezas de  $\text{TiO}_2$  para estequiometrías  $y < 0.5$ .

El material activo,  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ , obtuvo la mayor eficiencia coulombica y capacidad específica inicial, 86% y  $215 \text{ mA h g}^{-1}$  a  $30.8 \text{ mA g}^{-1}$ , respectivamente. Sin embargo, los problemas de estabilidad durante el ciclado prolongado persisten y la capacidad específica disminuye significativamente cuando los cátodos se ciclaron por debajo de 3.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ , debido a la actividad del par redox  $\text{Mn}^{3+}|\text{Mn}^{2+}$  y la transformación de fase irreversible, cúbica a tetragonal.

Los hallazgos encontrados fueron confirmados a partir de la caracterización morfológica post-mortem, los ensayos de DRX, SDRX y el aumento lineal en la resistencia de la transferencia de carga en la interfaz material activo | electrolito (EIS).

Se implementó con éxito los análisis DRT para interpretar los espectros de impedancia, como una alternativa al ajuste convencional de circuito eléctrico equivalente.

Aunque la presencia de Ti permite que el cátodo maximice su carga en la ventana de potencial 4.6 y 2.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ , aún no se encontró ningún efecto significativo sobre el detrimento de la capacidad durante el ciclado prolongado; incluso después de que se usaron varias estrategias con el objetivo de disminuir este problema.

**6. Mejoramiento del almacenamiento de energía del compuesto  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno evaluado en electrolitos líquidos orgánicos e iónicos para aplicaciones en baterías de Ion-Li.**

## 6. Capítulo

### Mejoramiento del almacenamiento de energía del compuesto $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno evaluado en electrolitos líquidos orgánicos e iónicos para aplicaciones en baterías de Ion-Li

#### 6.1. Resumen

El material tipo espinela  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  es un prometedor electrodo positivo para baterías de iones de litio debido que presenta canales de difusión 3D a través de la estructura, lo que permite la rápida difusión de iones de litio durante los procesos de carga/descarga. Dadas sus propiedades relevantes, como una capacidad específica teórica de  $149 \text{ mA h g}^{-1}$  cuando se cicla entre  $4.6 - 3.0 \text{ V vs. Li|Li}^+$  y un alto potencial de trabajo, se propone el compuesto  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno ( $x \leq 1$ ) como un material de electrodo positivo superior para aplicaciones en baterías de Ion-Li. En medios orgánicos, la espinela mostró un excelente rendimiento de almacenamiento de  $\text{Li}^+$  debido a la incorporación de una matriz carbonosa conductora (usando 1,10 fenantrolina como precursor de grafeno). Se obtuvo una capacidad específica de  $139 \text{ mA h g}^{-1}$ , lo que representó un 81% de retención de la carga después de 70 ciclos, indicando un desempeño superior respecto al material no dopado. Además, se aprovechó el alto potencial de trabajo de este material, para estudiar la capacidad de almacenamiento de iones Li utilizando líquidos iónicos como solvente electrolítico. El incremento de la temperatura en la evolución de la retención de capacidad de descarga a altas velocidades es esencial para su aplicación en entornos extremos. En este trabajo realizamos experimentos para evaluar la capacidad a diferentes velocidades y temperaturas, obteniendo la mejor respuesta a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  con una capacidad específica de  $117 \text{ mA h g}^{-1}$  a una velocidad de corriente de 1 C.

## 6.2. Introducción

Las baterías de ion de litio (LIBs) han recibido atención mundial como fuente de energía para aplicaciones de transporte en vehículos eléctricos y vehículos eléctricos híbridos e instalaciones de almacenamiento masivo de energía [99, 100]. Sin embargo, su aplicación a gran escala se ve obstaculizada por graves problemas de seguridad cuando las celdas están expuestas a condiciones mecánicas, térmicas o eléctricas adversas [101]. Se ha dirigido mucho esfuerzo hacia el desarrollo de dispositivos que presenten una alta densidad de energía, buena capacidad a velocidades de descarga altas, rendimiento en el ciclado, respeto por el medio ambiente, bajo costo y mayor seguridad mejorada, lo cual es fundamental para el avance futuro de las LIB [102].

En particular, el material tipo espinela  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  es un potencial electrodo positivo que se propone como una alternativa para las LIBs de próxima generación. Este material presenta una capacidad específica de  $148 \text{ mA h g}^{-1}$  cuando se cicla entre  $4.6 - 3.0 \text{ V vs. Li|Li}^+$  y un alto potencial ( $4.0 \text{ V vs. Li|Li}^+$ ) respecto a otros materiales positivos, como el  $\text{LiCoO}_2$  ( $3.9 \text{ V}$ ) y el  $\text{LiFePO}_4$  ( $3.4 \text{ V}$ ) [103, 104]. Además, los canales de difusión 3D en las estructuras espinelas, permiten la rápida difusión de los iones de litio [105, 106]. Sin embargo, la espinela clásica de  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  exhibe una transformación estructural durante los procesos de carga/descarga debido a la distorsión de Jahn-Teller, lo que conduce a una pobre estabilidad cíclica [47]. Una estrategia eficaz para resolver este problema consiste en dopar o sustituir con metales de transición como Fe, Co, Al, V, Nb y Ti [107]. En particular, el dopaje con Ti ha sido ampliamente explorado para este propósito, ya que la energía de enlace del Ti-O ( $662 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) es mayor que la del Mn-O ( $402 \text{ kJ mol}^{-1}$ ); por ende, se podría mejorar la estabilidad de la estructura y la ciclabilidad del material [59]. Además, la sustitución parcial con Ti

aumenta el tamaño de la celda unitaria y mejora el potencial de difusión de iones de litio [108]. Sin embargo, la fase espinela  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  exhibe una moderada capacidad debido a la inactividad electroquímica del Ti en la ventana de potencial de 3.0-4.6 V [106]. Hay relativamente pocos estudios que muestren el efecto de la sustitución parcial de Ti en la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  como electrodo positivo en las LIBs. Por ejemplo, Kesavan y colaboradores mostró que la espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  (Mn/Ti:9) exhibe capacidades específicas mejoradas de  $132 \text{ mA h g}^{-1}$  a una velocidad de 0.1 C dentro de un rango de potencial de 1.5-4.8 V vs.  $\text{Li|Li}^+$ , lo cual atribuyeron a la supresión de la distorsión Jahn – Teller [62]. En el capítulo anterior, se mostró que durante el ciclado entre 4.6-2.0 V, los materiales tipo espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  sufren modificaciones estructurales no deseadas para la transición  $\text{Mn}^{3+}|\text{Mn}^{2+}$ , lo que conlleva a la formación de una fase tetragonal irreversible que aumenta la resistencia a la transferencia de carga y disminuye el desempeño electroquímico del material durante el ciclado [109].

En este sentido, la modificación superficial se ha aplicado para mejorar la densidad de energía y la conductividad electrónica de los óxidos de manganeso ricos en litio [110, 111]. El empleo de nanopartículas de espinela  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  en combinación con materiales conductores, como materiales carbonosos, ha llamado la atención porque puede conducir a altas capacidades y mejoras en los rendimientos de ciclado [67, 112]. Recientemente, se han desarrollado muchos diseños de estructuras novedosas, como el informado por Pyun. P y colaboradores, donde un electrodo de grafeno/ $\text{LiMn}_{2-x}\text{O}_4$  muestra una capacidad específica de descarga de  $126 \text{ mA h g}^{-1}$  a una densidad de corriente de  $840 \text{ mA g}^{-1}$  [113]. Bao y colaboradores prepararon un electrodo compuesto a partir de  $\text{LiMnTiO}_4/\text{MWCNT}$ , el cual, mejoró la conductividad del material y previno el detrimento de la capacidad de la espinela

$\text{LiMnTiO}_4$  causada por los cambios volumétricos durante los procesos de carga/descarga. En el estudio Bao obtuvo una capacidad de descarga de  $77 \text{ mA h g}^{-1}$  a una tasa de  $5 \text{ C}$  [114]. Aunque se ha utilizado el grafeno y materiales carbonosos para mejorar las propiedades electroquímicas, en algunos estudios se ha reportado el deterioro de los materiales activo cuando entran en contacto con la solución electrolítica.

Tradicionalmente, los electrolitos están compuestos por una sal de litio, comúnmente hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), disueltos en una mezcla de solventes orgánicos como carbonato de etilo (EC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de metil etilo (EMC) y/o carbonato de propileno (PC) [101, 115]. Aunque en algunos casos el uso de estos electrolitos da como resultado un buen rendimiento en el ciclado de la celda a potenciales inferiores a  $4.5 \text{ V vs. LiILi}^+$ , el uso de altos potenciales de corte induce a la inestabilidad de los electrolitos orgánicos basados en carbonato y contribuye al rápido deterioro de la batería [116]. Los líquidos iónicos (IL) se han propuesto como un solvente alternativo más seguro para el uso en electrolitos en LIBs. Las propiedades de los electrolitos a base de IL los hacen más estables térmica y químicamente, ya que presentan baja volatilidad e inflamabilidad como a su vez, una amplia de ventana de potencial de trabajo en rangos de temperatura superior [115, 117]. Honghe Zheng y colaboradores investigaron las propiedades electroquímicas de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  de bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio ( $\text{LiTFSI}$ ) en trimetilhexilamonio (TMHA) y bis(trifluorometano)sulfonimida (TFSI) ( $\text{LiTFSI/TMHA-TFSI}$ ) como electrolito, en una ventana de operación entre  $3.3$  y  $4.3 \text{ V vs. LiILi}^+$ , a una densidad de corriente de  $15.0 \text{ mA g}^{-1}$ . En el estudio, los autores obtuvieron una capacidad de descarga de  $108.2 \text{ mA h g}^{-1}$  y una eficiencia coulombica del  $91.4 \%$  durante el primer ciclo a temperatura ambiente [118]. Más recientemente, Hyeon Jeong y colaboradores

presentaron como material de cátodo la espinela  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , en  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  de bis(fluorosulfonil)imida de litio (LiFSI) en N-propil-N-metilpirrolidinio bis(fluorosulfonil)imida ( $\text{Pyr}_{1.3}\text{FSI}$ ) como electrolito de líquido iónico (LiFSI/ $\text{Pyr}_{1.3}\text{FSI}$ ). El electrodo positivo de  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  exhibió una capacidad de descarga de  $106 \text{ mA h g}^{-1}$  a  $5 \text{ C}$  con una retención de la capacidad inicial del  $89.5 \%$  después de 100 ciclos, en un rango de voltaje de  $3.5$  a  $5.0 \text{ V vs. Li|Li}^+$  [105].

Con base en lo anterior, en este estudio se propone un material híbrido de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4@N$ - dopado con óxido de grafeno (donde  $x \leq 1$ ) como electrodo positivo superior para aplicaciones en LIBs. A partir de una completa caracterización estructural y morfológica de las muestras (espinela prístina e híbrida), se obtuvo un material cristalino puro. El estudio electroquímico comenzó con un análisis completo del material híbrido en un electrolito comercial ( $1.0 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$  en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DMC) con una relación de volumen de 1:1), el cual mostró una mejora notable en la estabilidad de ciclado respecto al material no dopado y una buena respuesta en la capacidad a altas velocidades debido a la presencia del óxido de grafeno dopado con nitrógeno, sintetizado a partir de la fenantrolina como precursor. El electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4@N$ - dopado con óxido de grafeno presentó una capacidad inicial de  $139.4 \text{ mA h g}^{-1}$  y mantuvo una retención de la capacidad del  $89\%$  después del ciclo 70, superior que la de la espinela prístina. Aprovechando el rango de potencial de trabajo del material propuesto, se estudió el comportamiento electroquímico del electrodo compuesto en un electrolito basado en IL. En este caso se trabajó con  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  LiTFSI en  $[(\text{Pyr}_{1.4})(\text{TFSI})]$ , y se realizó los experimentos a temperaturas superiores a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se encontró que la temperatura de operación óptima para la batería con el IL, en términos de respuesta de la capacidad a diferentes velocidades de



ciclado fue 40 °C. A 40 °C, nuestro material híbrido presentó una capacidad específica pronunciada de 117 mA h g<sup>-1</sup> a una velocidad de barrido de 1 C. La buena respuesta electroquímica del material compuesto Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>@N-dopado con óxido de grafeno en ambos electrolitos, la simplicidad de su síntesis y la excelente respuesta a altas velocidades de corriente y temperaturas de trabajo hacen de este material un prometedor candidato como electrodo positivo para aplicaciones en baterías de LIB.

### 6.3. Metodología experimental

#### 6.3.1. Materiales

Para la síntesis del material activo se utilizaron los siguientes reactivos (grado analítico): Acetato de litio dihidratado, Li(COOH)·2H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich; 99%); acetato de manganeso tetrahidratado, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich; ≥99%); bis(acetilacetonato) de diisopropóxido de titanio, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO]<sub>2</sub>Ti(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Sigma Aldrich; 75% en isopropanol); ácido oxálico dihidratado, (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Duksan; ≥99,5%); etilenglicol, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (Panreac); 1,10 fenantrolina, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (Sigma Aldrich; ≥99%); N-metil-2-pirrolidona (Sigma Aldrich; 99,5%); fluoruro de polivinilideno, PVDF (MTI technologies); carbon black C65(MTI technologies); láminas de metal de litio, Li (Sigma Aldrich, 99,9%); N-butil-N-etil pirrolidinio N,N bis(trifluorometanosulfonil)imida de, Pyr<sub>1.4</sub>TFSI (Io-li-tec; 99,5%); y bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio, LiTFSI (Sigma Aldrich; 99,5%).

#### 6.3.2. Síntesis del material prístino Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>

El material prístino Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> (donde  $x \leq 1$ ) se sintetizó mediante el método sol-gel modificado, tal como se describe en el apartado 5, numeral 5.3.1 (metodología) [109].

### 6.3.3. Síntesis del material compuesto $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno

Para preparar el material híbrido, se disolvió 1.10 fenantrolina en la espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ , previamente preparada (relación en masa 60:40) en etanol absoluto. Esta mezcla se mantuvo bajo agitación vigorosa durante 12 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, el solvente se evaporó cuidadosamente y el polvo se secó durante 12h a 80 °C. Finalmente, el sólido se sintetizó a 800 °C durante 2 h bajo flujo de nitrógeno para minimizar la oxidación del carbono [119, 120].

### 6.3.4. Caracterización del material

La estructura cristalina de las muestras se caracterizó por difracción de rayos X (XRD) utilizando un difractómetro de rayos X (Rigaku Miniflex 600) con una fuente de radiación de Cu ( $k_{\alpha 1/\alpha 2}$ ) = 1.54178 Å en el rango de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.025^\circ$ . El análisis de las fases cristalinas se realizó utilizando el software High Score Plus con la base de datos PDF-2. Los espectros Raman se tomaron en un microscopio Horiba Jobin Yvon (Labram HR) Nikon (BX41) utilizando una longitud de onda láser de 632 nm, filtro 0.3 D, objeto 50X y un rango de barrido de  $100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . La presencia de grupos funcionales en el óxido de grafeno dopado con nitrógeno se confirmó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Los espectros se adquirieron en un espectrofotómetro Shimadzu Prestige-IR con un detector MCT. La morfología y el tamaño de las partículas sintetizadas se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un equipo JEOL JSM 6490 LV acoplado a EDS para determinar la composición atómica. La interfaz del electrodo de cátodo (CEI) formada en diferentes electrolitos, se determinó mediante análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) utilizando un NAP-

XPS Specs Phiobos 150 1D -Analizador DLD. Este sistema incorpora una fuente de rayos X monocromática Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486.7$  eV, 13 kV, 100 W). Los espectros “survey” se registraron con una energía de 90 eV (3 ciclos) y los espectros de alta resolución a 20 eV (20 ciclos). El área superficial específica y la distribución del tamaño de los poros se midió mediante BET en N<sub>2</sub> (ASAP 2020 Micromeritics).

### 6.3.5. Caracterización electroquímica

Los electrodos positivos se fabricaron a partir de una suspensión que contenía un 80 % en peso de materiales activos (Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> y Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>@N-dopado con óxido de grafeno), un 10 % en peso de carbón black super P y un 10 % en peso de aglutinante de PVDF en NMP como dispersante. La suspensión se vertió sobre una lámina de Al utilizando el método del doctor “blade” y posteriormente se secó al vacío a 80 °C durante la noche. Se utilizaron celdas tipo botón-2032, las cuales fueron ensambladas dentro de una caja de guantes MBraun llena de Ar, la concentración de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> fue inferior a 0.5 ppm en ambos casos. Los electrodos de cátodo Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> y Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>@N-dopado con óxido de grafeno, se cortaron con un diámetro de 12 mm aproximadamente, como contraelectrodo se utilizó una lámina del metal de litio, con espesor de 0.75 mm y un diámetro de 10 mm. Se utilizó un separador de microfibras de vidrio (Whatman, grado GF/D).

Para las pruebas en solventes orgánicos se utilizó LP30 comercial. Para los experimentos con IL como electrolito, se utilizó una solución de 1.0 mol L<sup>-1</sup> LiTFSI en [Pyr<sub>1.4</sub>][TFSI]. Los ciclados galvanostático de carga/descarga (GCD) se realizó utilizando un potenciostato/galvanostato BioLogic BCS 805. El ciclado se realizó en una ventana de potencial entre 4.6 y 3.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup> a una corriente constante de 15.0 mA g<sup>-1</sup>, equivalente a

una tasa de 0.1 C, asumiendo una capacidad específica teórica de  $150 \text{ mA h g}^{-1}$ . Se realizaron experimentos de voltametría cíclica (CV) entre 3.0 V y 4.6 V vs.  $\text{Li|Li}^+$  a  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ . La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizó en diferentes estados de carga y descarga, utilizamos una celda T-Swagelok de tres electrodos. Se realizó los experimentos EIS en un rango de frecuencia de 10 kHz -9 mHz, registrando 5 puntos por década.

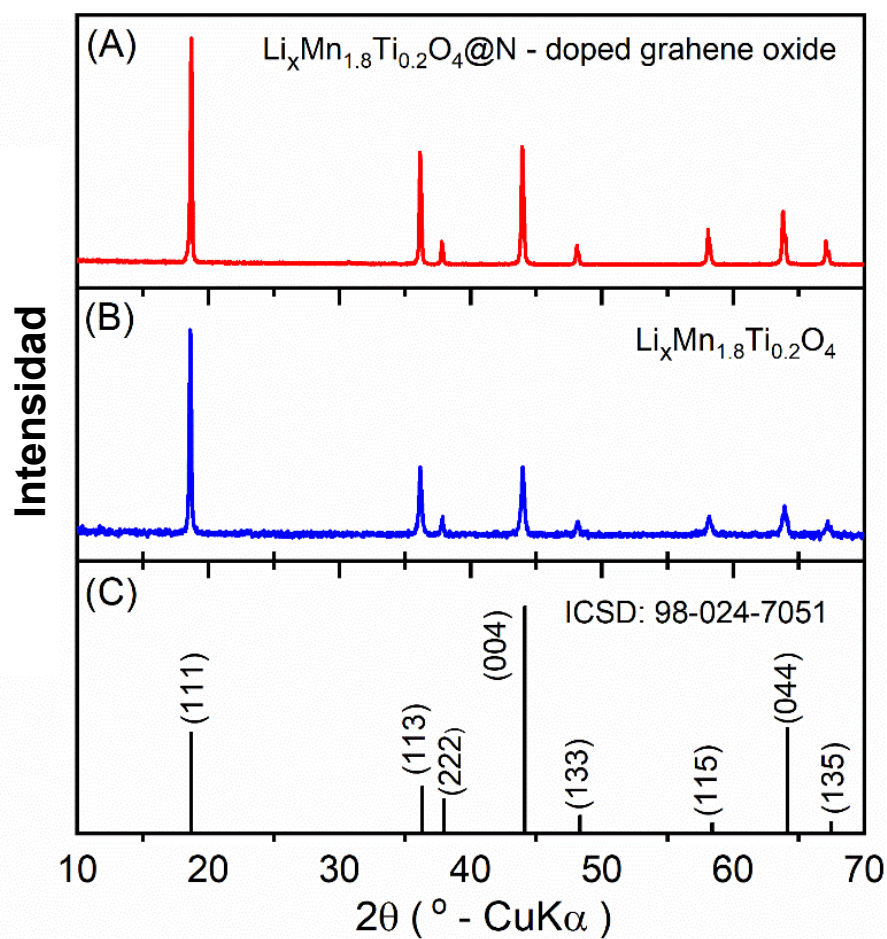
Finalmente, a partir de la evaluación de la capacidad de descarga a diferentes velocidades se estudió el efecto de la temperatura en el comportamiento electroquímico. Para ello, se ensambló una celda tipo botón utilizando como electrodo positivo la espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno y como contraelectrodo la lámina de Li. El electrolito que se utilizó fue la solución  $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiTFSI}/[(\text{Pyr}_{1.4})(\text{TFSI})]$ . La celda se cicló a diferentes temperaturas ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) usando un horno de secado, referencia Binder KB115.

## 6.4. Resultados y discusiones

### 6.4.1. Caracterización química y estructural

Los patrones DRX de la espinela pura  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  y el material híbrido  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno se muestran en la Figura 6.1. La forma y la intensidad de los picos de los patrones DRX podrían indexarse como una estructura cúbica tipo espinela con grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (ICSD 98-024-7051), de acuerdo con estudios previos [62]. Los patrones mostraron reflexiones ubicados en los ángulos  $2\theta = 18.7^\circ$ ,  $36.3^\circ$ ,  $37.9^\circ$ ,  $44.1^\circ$ ,  $48.3^\circ$ ,  $58.4^\circ$ ,  $64.2^\circ$  y  $67.5^\circ$  correspondientes a los índices de Miller (111), (113), (222), (004), (133), (115), (044) y (135), respectivamente. De acuerdo con el difractograma, la muestra de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno no mostró transiciones de

fase ni una cantidad significativa de impurezas después del sinterizado a temperaturas elevadas (800°C), en atmosfera de N<sub>2</sub>. Por lo tanto, el procedimiento de post-síntesis realizado permitió lograr una alta pureza de la muestra híbrida en comparación con materiales compositos descritos en otros reportes de literatura [114].

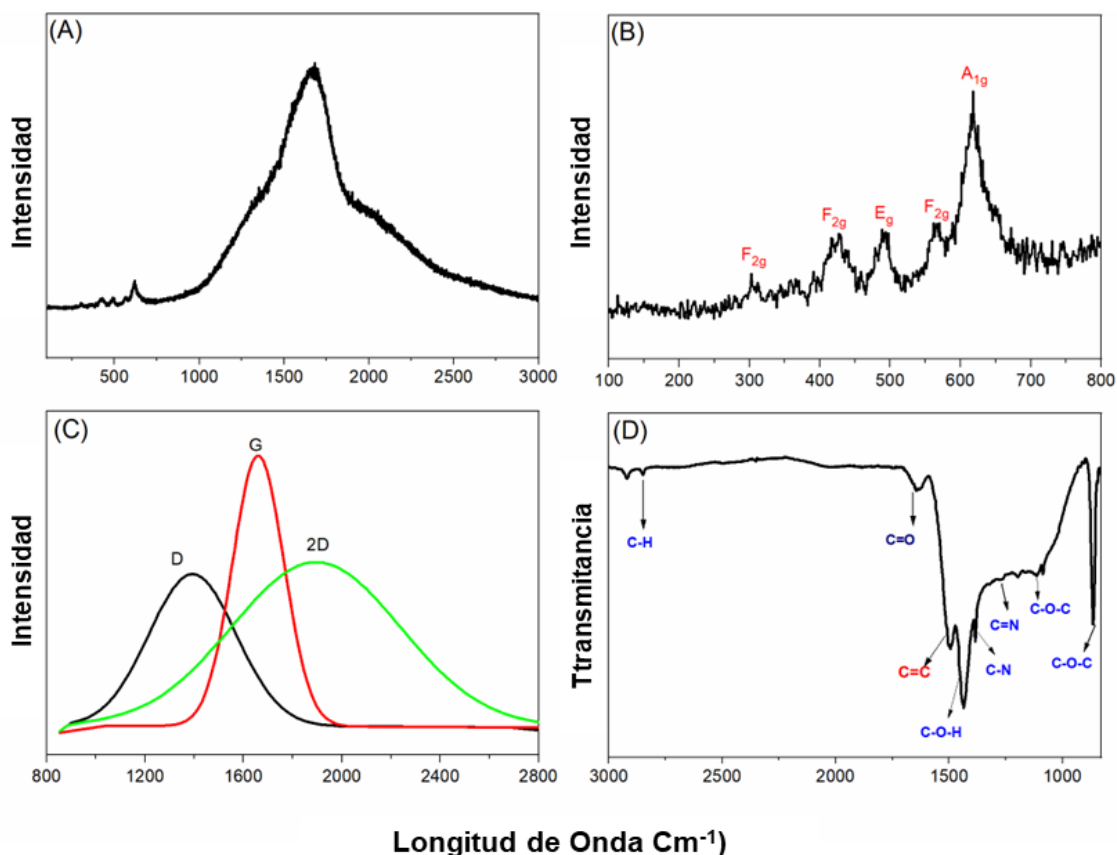


**Figura 6.1.** Patrones de DRX para los materiales tipo espinela, (a).  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4@N$ -dopado con óxido de grafeno, (b).  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ , y (c). referencia ICSD

Los modos de vibración del  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4@N$ -dopado con óxido de grafeno se analizó mediante espectroscopia Raman. El espectro Raman completo se presenta en la Figura 6.2.a (100 – 2200  $\text{cm}^{-1}$ ). En el rango entre 100 y 800  $\text{cm}^{-1}$  se identificó los modos vibracionales

típicos para materiales de espinela, tal como se muestra en la Figura 6.2.b. El material presenta dos bandas fuertes aproximadamente en  $570$  y  $640\text{ cm}^{-1}$  identificada para los modos  $A_{1g}$  y  $F_{2g}^{(1)}$ , que corresponde a las vibraciones de estiramiento simétricas Mn/Ti-O en el octaedro  $MO_6$  [121] [28]. Cabe mencionar, que el estiramiento simétrico de los enlaces Ti-O en los sitios octaédricos de  $TiO_6$  y los enlaces Mn-O en los sitios octaédricos de  $MnO_6$  se superponen en estas posiciones [77, 79]. De igual forma, se presenta un conjunto de bandas de menor intensidad entre  $150$  y  $520\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos  $F_{2g}^{(2)}$ ,  $E_g$  y  $F_{2g}^{(3)}$  asociados al enlace simétrico Li-O en los tetraedros  $LiO_4$  y la vibración simétrica correspondiente a los enlaces O-Mn/Ti-O, respectivamente [43]. El espectro Raman también exhibe una banda ancha de alta intensidad entre  $800$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ ; esta banda está relacionada con el carbono contenido en el material híbrido. La deconvolución del espectro Raman entre  $800$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  se muestra en la Figura 6.2.c. De acuerdo con informes en la literatura, el espectro Raman típico del óxido de grafeno debería presentar las bandas características marcadas como D, G y 2D. Las bandas D y G aparecen aproximadamente a  $1350\text{ cm}^{-1}$  y  $1520\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, y están asociadas con el carbono amorfo (D) y el carbono de grafito (G). La banda D se deriva del desorden en el carbono con hibridación  $sp^2$ , mientras que la banda G está relacionada con el modo de estiramiento tangencial ( $E_{2g}$ ) del grafito [122–124]. La banda ancha-2D que aparece aproximadamente en  $2000\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con el proceso de dispersión de segundo orden en muestras gráficas [122, 125]. Los resultados de Raman son consistentes con reportes en la literatura correspondiente a materiales de óxido de grafeno dopados con nitrógeno [126]. La relación de intensidad entre la banda D y la banda G ( $I_D/I_G$ ) da cuenta sobre el grado de desorden del grafeno [127]. En nuestro caso, la relación  $I_D/I_G$  obtenida de las bandas D y G desconvolucionadas para el material híbrido  $Li_xMn_{1.8}Ti_{0.2}O_4@N$ -dopado con óxido de grafeno es de 0.60, lo que sugiere

es que a partir del método de síntesis el material presentó un bajo grado de desorden y defectos [128].

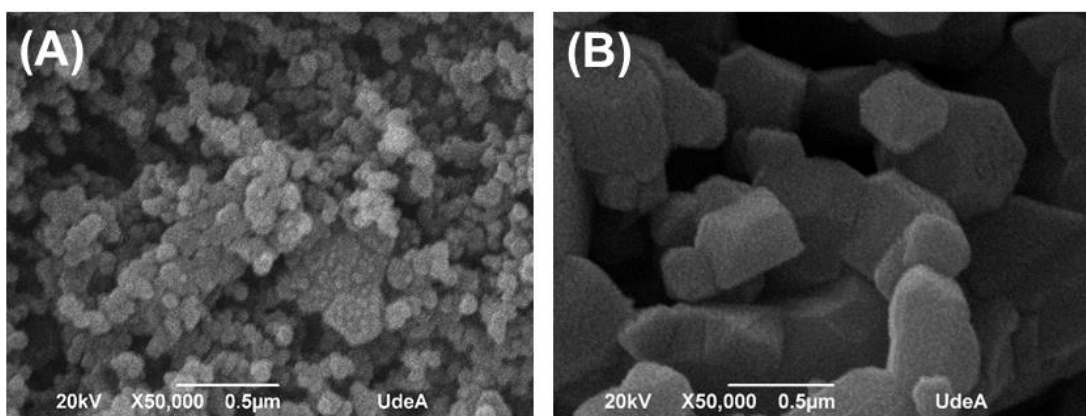


**Figura 6.2.** (a). Espectro Raman de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno realizada entre  $100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ , (b) Magnificación de la señal entre  $100 - 800 \text{ cm}^{-1}$ , (c). Deconvolución de la señal Raman entre  $800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ , (d). Espectro FTIR de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno.

Además, se empleó FTIR para identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de óxido de grafeno dopada con nitrógeno. El espectro FTIR de la muestra  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno se presenta en la Figura 6.2.d. Se encontró un pico estrecho en  $1490 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento C=C. La señal alrededor de  $1380 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada con el estiramiento C-N y la banda a  $1322 \text{ cm}^{-1}$  con la vibración

C=N. De igual manera, las bandas que aparecen a  $1637\text{ cm}^{-1}$  y  $1430\text{ cm}^{-1}$  confirman los estiramientos C=O y C-O-H, respectivamente. Finalmente, las bandas típicas asociadas al grupo C-O-C se muestra en las posiciones  $1087$  y  $873\text{ cm}^{-1}$  [129, 130]. El espectro FTIR nos permitió confirmar la presencia de nitrógeno en la matriz de óxido de grafeno.

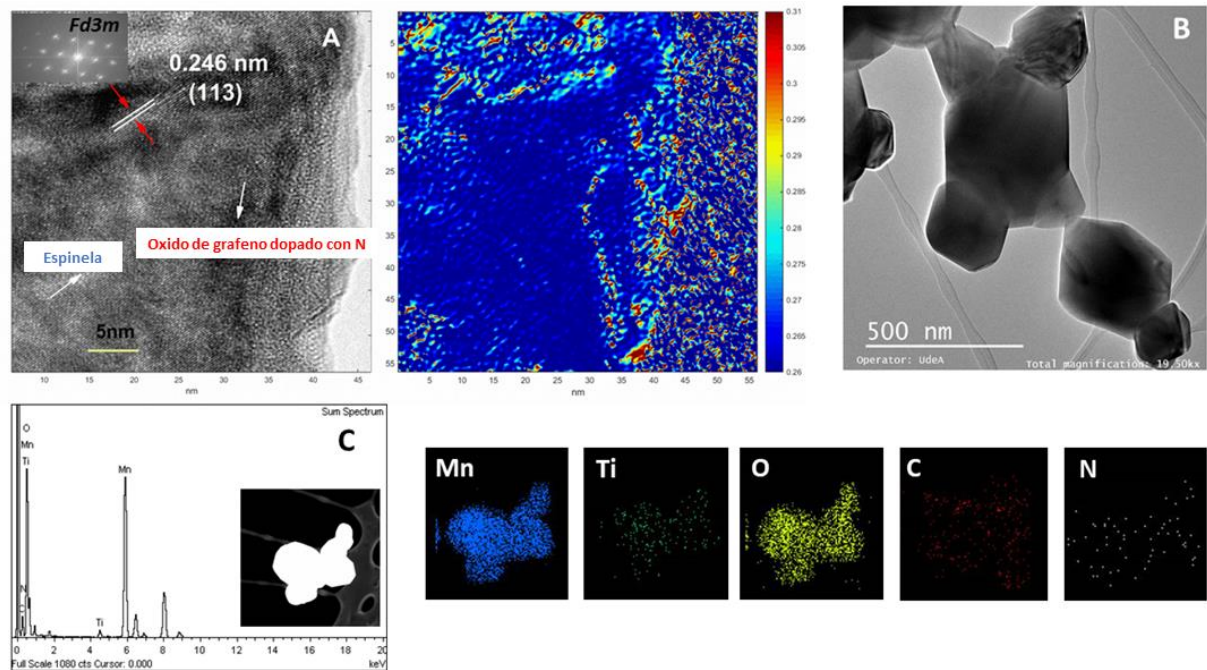
La morfología de los materiales activos fue estudiada por SEM. Las imágenes SEM del material prístino  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  y  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno se muestran en la Figura 6.3.a y 6.3.b, respectivamente. Hay una diferencia notable en la forma y el tamaño de las partículas entre las muestras. Para a muestra de espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  se obtuvo nanopartículas redondas con tamaños entre 30 y 80 nm, con límites de granos bien definidos. No obstante, La muestra de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno presentó una morfología octaédrica con tamaños de partículas significativamente más grande que la muestra prístina, alrededor de 300 y 500 nm. Se puede inferir que después del proceso de sinterización a temperaturas elevadas, el tamaño de partícula aumentó significativamente.



**Figura 6.3.** Imágenes SEM de (a). Espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ , (b).  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ , (b).  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno.



En la Figura 6.4 se muestra los análisis TEM realizados al material  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4@N$ -dopado con óxido de grafeno. Inicialmente a partir de la transformada de Fourier (imagen inserta en la Figura 6.4.a) se puede identificar el plano (113) de la fase espinela, con un distancia d-local de 0.246 nm. De igual manera de las imágenes TEM, se logró cuantificar la matriz de óxido de grafeno dopada con nitrógeno, la cual mostró una distancia interplanar de 0.30 nm. En la Figura 6.4.a se relacionó la variación de la distancia local para los planos identificados en el material híbrido y se precisa que la región azul oscura da cuenta de la fracción de fase espinela con distancia interplanar de alrededor 0.246 nm y la zona amarilla-roja, da cuenta del efecto de la matriz carbonosa en el compuesto (d-local 0.30 nm); comparativamente, las áreas de mayor transparencia indican la estructura de espinela y las áreas oscuras da cuenta del apilamiento de varios óxidos de grafeno dopados con nitrógeno. A partir de las imágenes de HR-TEM (Figura 6.4.b) se puede confirmar que el material está formado por octaedros unidos al azar, con tamaños del orden nanométrico. De igual manera, con la intención de observar la distribución de los elementos Mn, Ti, O, C y N en el material activo se realizó el mapeo por EDS, tal como se muestra en la Figura 6.4.c Como era de esperar, los resultados confirmaron la distribución uniforme de N en la matriz de óxido de grafeno (N-dopado con óxido de grafeno) y la espinela en la matriz de N-óxido de grafeno ( $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4@N$ -dopado con óxido de grafeno). Se puede afirmar que se obtuvo el material híbrido a partir del postratamiento con 1.10 fenantrolina.



**Figura 6.4.** (a) Imagen TEM de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno con la transformada de Fourier indicando el grupo espacial y la distancia d-local (eje de la d-local nm), (b). Imágenes HR-TEM, (c). Espectro TEM con el Mapeo elemental EDS de Mn, Ti, O, C y N (de izquierda a derecha) del  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno.

El cambio significativo de tamaño también se confirmó mediante el análisis de Brunauer-Emmett-Teller (BET), En la tabla 6.1 se muestran los valores de área superficial obtenida para la espinela y el material híbrido. El área de superficie BET del material  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  es significativamente menor que la del  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno. Es fácil asociar este aumento en el área superficial y volumen de poro debido a la impregnación del  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  en la estructura de óxido de grafeno dopado con N. Además, un aumento en la distribución de volumen de poro para en el electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno podría mejorar el transporte de iones de litio ya que el electrolito puede impregnar el material poroso más fácilmente [120]. S. Yang y colaboradores [131]

informaron que cuando un óxido metálico se ancla de forma uniforme en la superficie de materiales carbonosos se puede disminuir los cambios volumétricos producto de los procesos de expansión/contracción de la red durante la inserción/desinserción de los iones de Li durante el ciclado, además, se ha informado que estructuras compuestas con material carbonoso pueden mejorar la conductividad electrónica [132].

**Tabla 6.1** Área BET de los materiales activos

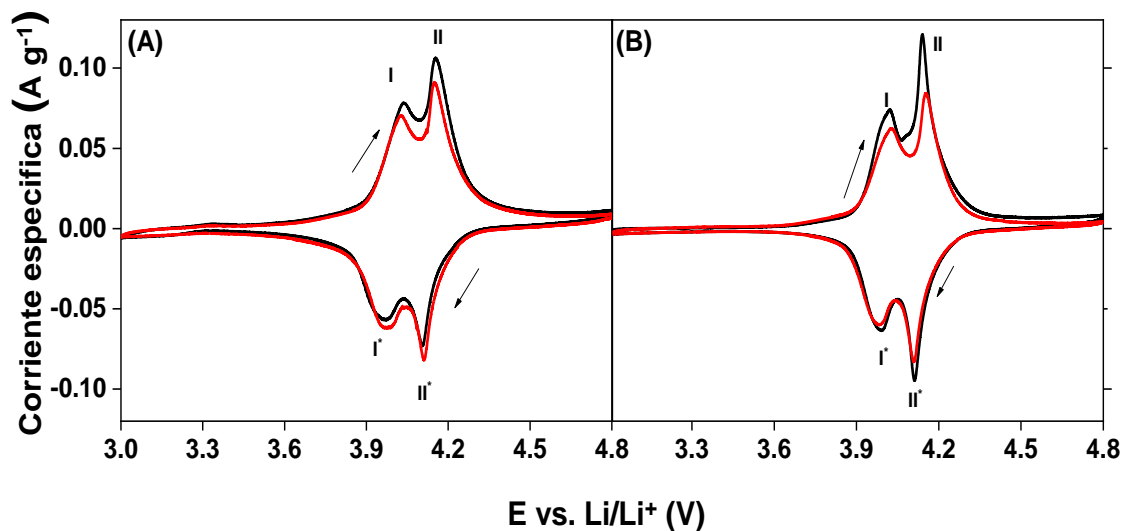
<b>Materiales</b>	<b>Área Superficial BET (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Distribución del volumen de Poro (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
Li <sub>x</sub> Mn <sub>1.8</sub> Ti <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	13.49	0.027
Li <sub>x</sub> Mn <sub>1.8</sub> Ti <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub> @N-dopado con óxido de grafeno	15.5	0.056

#### 6.4.2. Evaluación electroquímica

##### 6.4.2.1. Comportamiento Electroquímico en el electrolito LP30

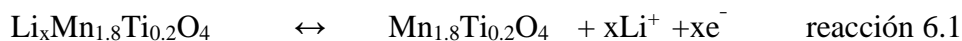
Se realizó ensayos de voltametría cíclica (VC) para dilucidar el comportamiento electroquímico de los electrodos positivos, para ello, se trabajó con el material prístino Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> y Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>@N-dopado con óxido de grafeno como materiales activos y LP30 como electrolito. Los resultados de VC de los electrodos positivos probados en las semiceldas se presentan en la Figura 6.5. Como se puede observar en las VC, No se observó ninguna discrepancia evidente en los voltamogramas cíclicos entre los dos materiales activos, lo que indica mecanismos de reacción similares. En el caso del electrodo Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> (Figura 6.5.a) el VC mostró dos picos redox agudos a aproximadamente 4.04 V y 3.97 V vs. Li|Li<sup>+</sup> (picos I|I\*) y 4.14 V y 4.09 V (picos II |II\*), y el VC Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>@N-dopado con

óxido de grafeno (Figura 6.5.b) también presentó dos picos redox agudos a aproximadamente 4.01 V y 3.98 V vs. Li|Li<sup>+</sup> (picos I|I\*) y 4.14 V y 4.10 V vs. Li|Li<sup>+</sup> (picos II|II\*).

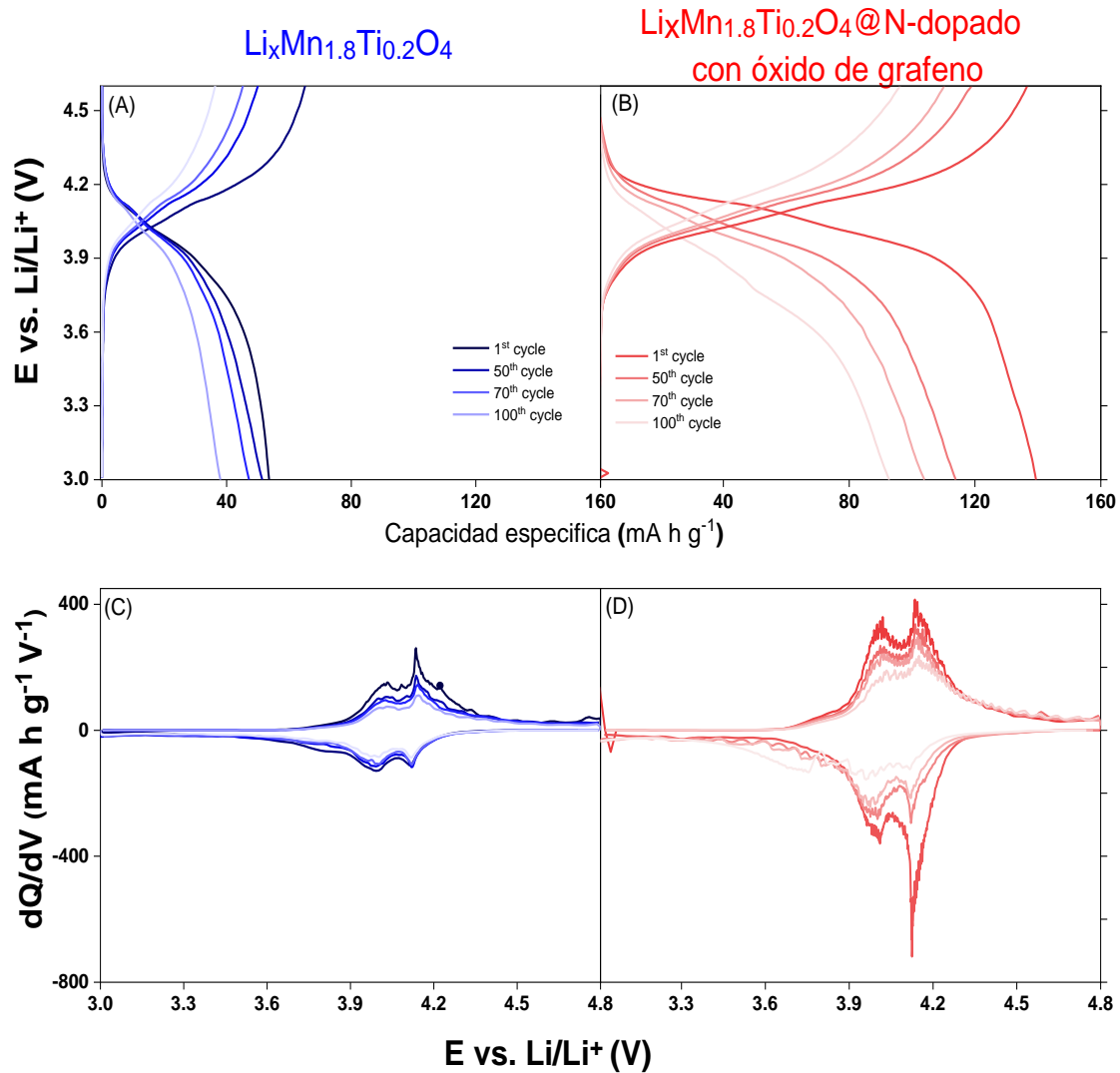


**Figura 6.5.** Curvas de voltametría cíclica de (a). LiMn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>, (b). Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>@N-dopado con óxido de grafeno en la ventana de potencial de 3.0 – 4.6V vs. Li|Li<sup>+</sup> a una velocidad de barrido de 0.1 mV s<sup>-1</sup> en LP30. Primer ciclo (línea negra) y quinto ciclo (línea roja)

Los voltamogramas cíclicos mostraron claramente los picos correspondientes a las reacciones redox de la espinela clásica LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entre el par LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Mn<sup>4+,3+</sup>) y λ-MnO<sub>2</sub> (Mn<sup>4+</sup>) durante la intercalación/desintercalación del litio, (reacción 6.1) [109], la cual, puede atribuirse a las reacciones reversibles bifásica topotáctica [133]. El papel del titanio en la espinela es solo para estabilizar la estructura; por lo tanto, es electroquímicamente inerte en el rango de potencial en estudio, 4.6 a 3.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>.



La Figura 6.6 (a y b) muestra los perfiles galvanostático de carga/descarga correspondiente a los números de ciclo (1, 50, 70 y 100) de los electrodos de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  y  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno, respectivamente, a una densidad de corriente de  $14.9 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.1 \text{ C}$ ) en una ventana de potencial de  $4.6$  a  $3.0 \text{ V vs. Li|Li}^+$ . Ambos electrodos mostraron dos mesetas de carga a aproximadamente  $4.0 \text{ V vs. Li|Li}^+$ , tal como se mostró en las VC. El electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  presentó una capacidad específica de descarga inicial de  $54.4 \text{ mA h g}^{-1}$ , sin embargo decayó a  $52.2 \text{ mA h g}^{-1}$  en el ciclo 50 y subsecuentemente a  $38.5 \text{ mA h g}^{-1}$  en el ciclo 70; se logró evidenciar que, los valores de capacidad específica disminuyeron significativamente en los primeros ciclos, en contraste el electrodo de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno presentó una capacidad inicial de  $139.4 \text{ mA h g}^{-1}$ , que decayó a  $112.1 \text{ mA h g}^{-1}$  en el ciclo 50 y luego a  $104 \text{ mA h g}^{-1}$  en el ciclo 70, manteniendo una capacidad de retención del  $89 \%$ , superior que el material prístino. De la derivación de las curvas GCD (Figura 6.6c y 6.6d), se obtuvo la misma respuesta que los experimentos VC, observando los picos redox, asociados con las reacciones reversibles bifásicas topotáctica. Además, la derivada del electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno muestra un aumento en la carga total para cada proceso respecto a la espinela pura, lo que se asocia con una mejora en la conductividad electrónica e iónica del material debido a la presencia de las láminas de óxido de grafeno dopadas con N insertas en el material tipo espinela.



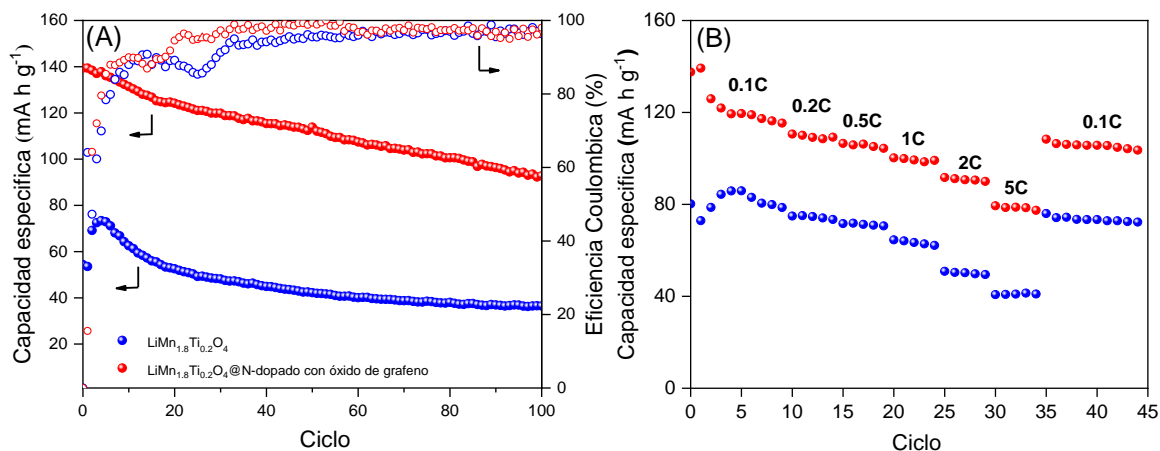
**Figura. 6.6.** (a y b). Perfiles galvanostático de carga/descarga y (c y d) derivada de la capacidad ( $dQ/dV$ ) vs. Voltaje de  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  y  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno, respectivamente. Las pruebas fueron realizadas a  $14.9 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.1\text{C}$ ) en una ventana de potencial de  $3.0 - 4.6 \text{ V vs. Li/Li}^+$  en electrolito LP30.

En la Figura 6.7.a se muestra la estabilidad con el ciclado y la eficiencia coulombica correspondiente a los electrodos  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  y  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno, realizados en un rango potencial de  $3-4.6 \text{ V vs. Li/Li}^+$  a  $0.1 \text{ C}$  ( $1 \text{ C} = 149 \text{ mA g}^{-1}$ ).

El electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno presentó una mejor

estabilidad con el número de ciclos que el electrodo prístino  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ . La capacidad de descarga inicial del electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno fue de  $139 \text{ mA h g}^{-1}$  y exhibió una retención de la capacidad del 81% después del ciclo 50, mientras que el electrodo de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  presentó una capacidad de descarga inicial de  $54.4 \text{ mA h g}^{-1}$  claramente inferior al del electrodo compuesto. Además, la eficiencia coulombica para ambos electrodos positivos se mantuvo cerca del 96% durante los 100 ciclos realizados. La Figura 6.7.b muestra el rendimiento de la capacidad a diferentes velocidades de barrido para los electrodos de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  y  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno. El electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno exhibió un rendimiento de la capacidad a altas velocidades de barrido superior frente al electrodo de espinela prístino. La capacidad de descarga disminuyó gradualmente a medida que la tasa de corriente aumentó de 0.1 C a 5 C. En particular el electrodo de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno proporciona un rendimiento específico satisfactorio, incluso cuando es ciclado a velocidades rápidas. Se lograron valores de capacidad en descargas de 139, 109, 106, 99, 91 y  $79 \text{ mA h g}^{-1}$  a velocidades de descarga de 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C y 5 C, respectivamente; estos valores son claramente más altos y diferenciables respecto a los exhibidos por el electrodo prístino  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  que fueron 86, 75, 71, 63, 50 y  $41 \text{ mA h g}^{-1}$ . Comparativamente, a una tasa de descarga de 2 C, el electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno presentó una capacidad específica de  $91 \text{ mA h g}^{-1}$ , mientras que la capacidad del electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  fue de  $50 \text{ mA h g}^{-1}$ . Se ha de destacar, que el material  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno presentó una capacidad reversible estable cuando se volvió a ciclar a 0.1C, entregando una capacidad específica de descarga de  $108 \text{ mA h g}^{-1}$ . Se puede inferir, que el nuevo electrodo compuesto exhibió un buen rendimiento a velocidades de descarga rápidas, lo anterior puede estar relacionado con la buena conductividad electrónica

de las láminas de grafeno dopadas con N y a los cambios de morfología adicional conferidos en la síntesis del material compuesto.



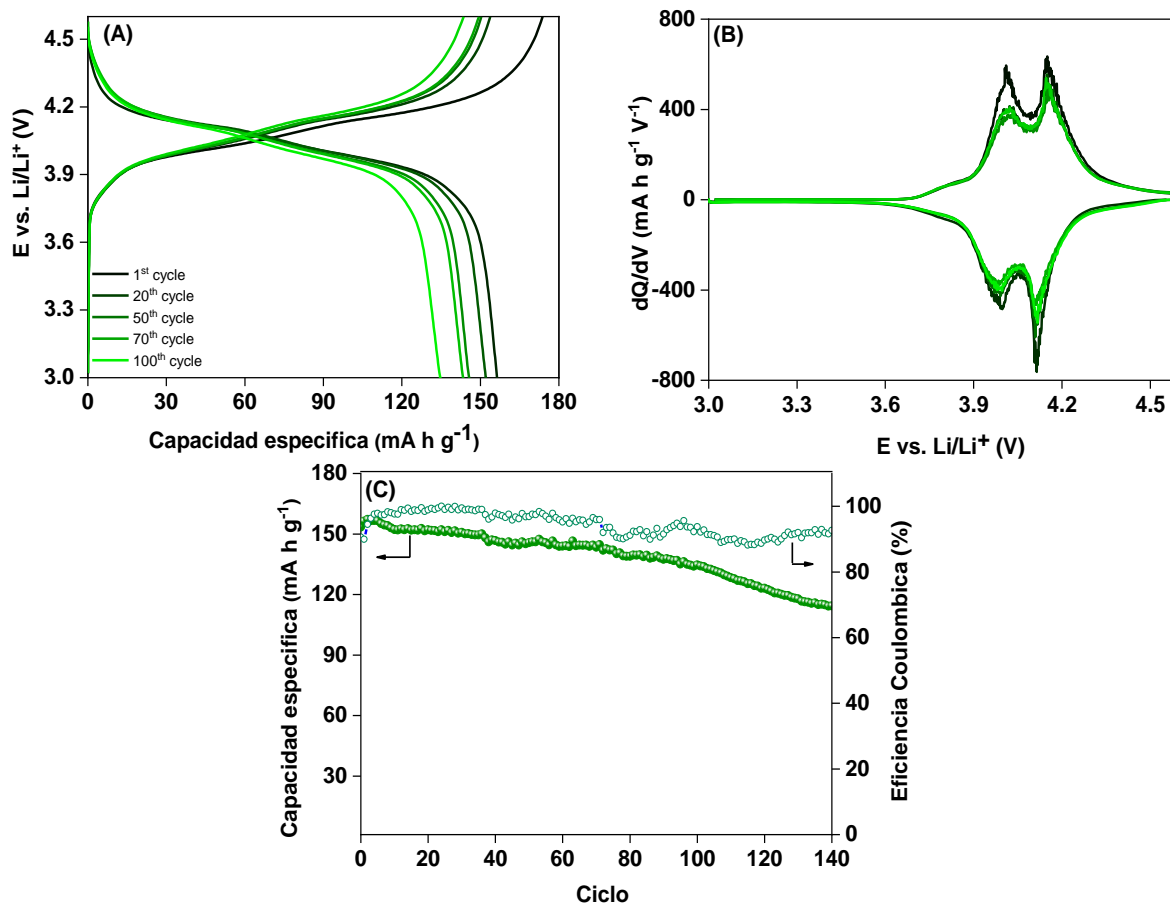
**Figura 6.7.** Retención de la capacidad con el número de ciclos y eficiencia coulombica de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  y  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno a  $14.9 \text{ mA g}^{-1}$  (0.1C), (b). Retención de la capacidad a diferentes velocidades de barrido. Las medidas se realizaron en una ventana de potencial de  $3.0 - 4.6 \text{ V vs. LiLi}^+$  en electrolito LP30.

6.4.2.2. Rendimiento electroquímico del electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno testado en los electrolitos LP30 y a base de Líquido iónico (LI).

Como se discutió en la introducción, los LI pueden mejorar la estabilidad electroquímica y térmica de los sistemas LIBs cuando se usan como electrolitos. En solventes orgánicos, la temperatura es un parámetro crítico ya que un incremento en la misma da, como resultado un bajo rendimiento en las baterías, lo que acelera los procesos de degradación oxidativa de los electrolitos orgánicos. Específicamente, los electrolitos a base de carbonato generan una gran cantidad de subproductos que afectan directamente la eficiencia coulombica de las baterías y el rendimiento en el ciclado [134]. Por lo tanto, como alternativa se propone el uso



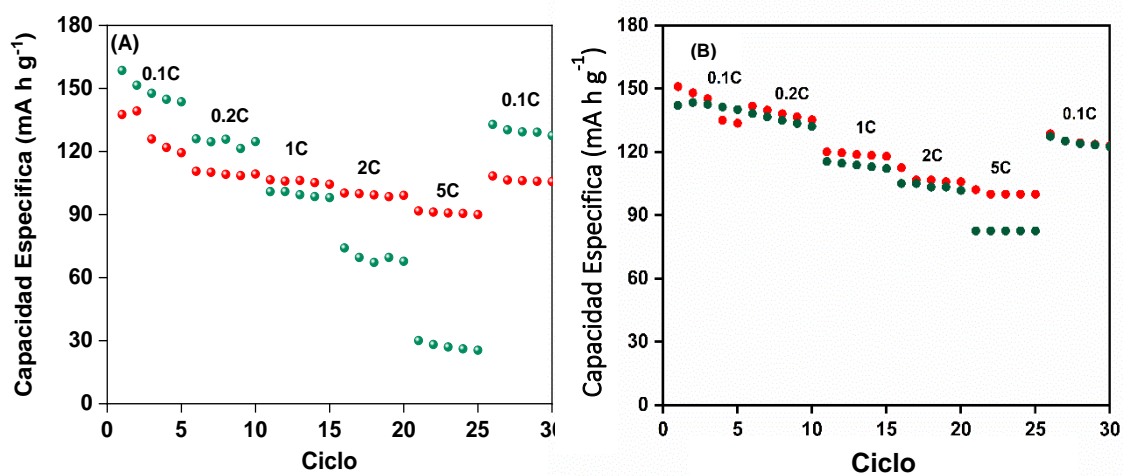
de líquidos iónicos como solventes para la preparación de electrolitos en baterías de ion litio de alta potencia. Aquí, ya mostramos la compatibilidad del material híbrido en electrolito orgánico (LP30). Por ende, los siguientes estudios se enfocarán en semiceldas a base de líquido iónico como solvente. La Figura 6.8 muestra el rendimiento electroquímico del material compuesto  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno probado en un electrolito de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  LiTFSI/[(Pyr1.4)(TFSI)]. La Figura 6.8.a muestra las curvas galvanostáticas de carga/descarga del material activo realizadas a  $14.9 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.1 \text{ C}$ ),  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . En el ciclo número 100 se obtuvo una capacidad específica de  $135 \text{ mA h g}^{-1}$ , valor comparable con los resultados obtenidos en el electrolito LP30. Además, a partir de la gráfica de la derivada de la capacidad (Figura 6.8.b) se observó dos picos característicos, correspondientes a las reacciones bifásicas topotáctica, mencionada con anterioridad en los materiales probados en el electrolito LP30 [133]. Además, como se muestra en la Figura 6.8c, se puede apreciar una mejora significativa en la retención de la capacidad con el ciclado para el electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno, entregando una capacidad específica de aproximadamente  $120 \text{ mA h g}^{-1}$  en el ciclo 140.



**Figura 6.8.** Perfiles galvanostáticos de carga/descarga. (b). Derivada de la capacidad ( $dQ/dV$ ) vs. Voltaje del compuesto  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno correspondiente a los ciclos 1, 50, 70 y 100, (c) retención de la capacidad con el número de ciclos y eficiencia coulombica vs. Ciclos. Las mediciones fueron realizadas en una ventana de potencial de 3.0 – 4.6 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  en electrolito 1 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{LiTFSI}/[(\text{Pyr}_{3.4})(\text{TFSI})]$  a 25 °C.

También se contrastó la respuesta de la capacidad a diferentes velocidades de ciclado del electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno en los electrolitos LP30 y  $\text{LiTFSI-LI}$ . La Figura 6.9.a y 6.9.b muestra la respuesta en capacidad de la muestra ciclada a 25 °C y 40 °C, respectivamente. A 25 °C, Se comparó el rendimiento de ambas celdas en el ciclo 15 a 1 C, donde se puede evidenciar que alcanzaron capacidades muy similares en todos

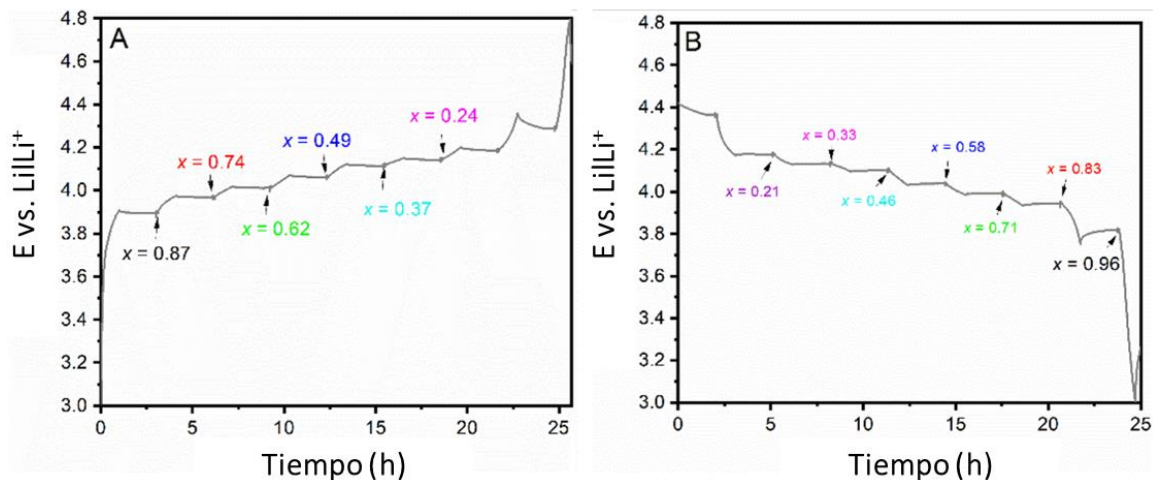
los casos ( $100 \text{ mA h g}^{-1}$ ). Sin embargo, cuando la tasa se aumentó a 2 C y 5 C, la capacidad de la celda con el electrolito basado en LI cayó a valores inferiores de  $70 \text{ mA h g}^{-1}$ , mientras que para la celda con LP30, los valores fueron superiores a  $90 \text{ mA h g}^{-1}$ . Por el contrario, cuando se cicló a una temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  la capacidad de descarga de la celda con el electrolito basado en LI fue de  $115 \text{ mA h g}^{-1}$  y  $104 \text{ mA h g}^{-1}$  a 0.1 C y 2 C, respectivamente. Comportamiento similar con el electrolito LP30, donde la capacidad de descarga a velocidades de 0.1C y 0.2C fue de  $119 \text{ mA h g}^{-1}$  y  $106 \text{ mA h g}^{-1}$ , respectivamente. Es importante mencionar que, a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , la celda con el electrolito  $1 \text{ mol L}^{-1}$  LiTFSI/[(Pyr<sub>1.4</sub>)(TFSI)] el rendimiento en el ciclado mejoró notablemente debido a las propiedades fisicoquímicas del electrolito. Se sabe que a temperaturas elevadas se puede aumentar la viscosidad de los LI, por lo tanto, se podría favorecer la movilidad iónica y con ello facilitar los procesos de extracción/inserción de los iones litio en la semicelda [135, 136].



**Figura 6.9.** Retención de la capacidad a diferentes corrientes de descarga del compuesto  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno (a).  $25^\circ\text{C}$  y (b).  $40^\circ\text{C}$ . Las mediciones

fueron realizadas en una ventana de potencial de 3.0 – 4.6 V vs  $\text{Li|Li}^+$  en los electrolitos 1  $\text{mol L}^{-1}$  LP30 (puntos rojos) y 1  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{LiTFSI}/[(\text{Pyr}_{1.4})(\text{TFSI})]$  (puntos verdes).

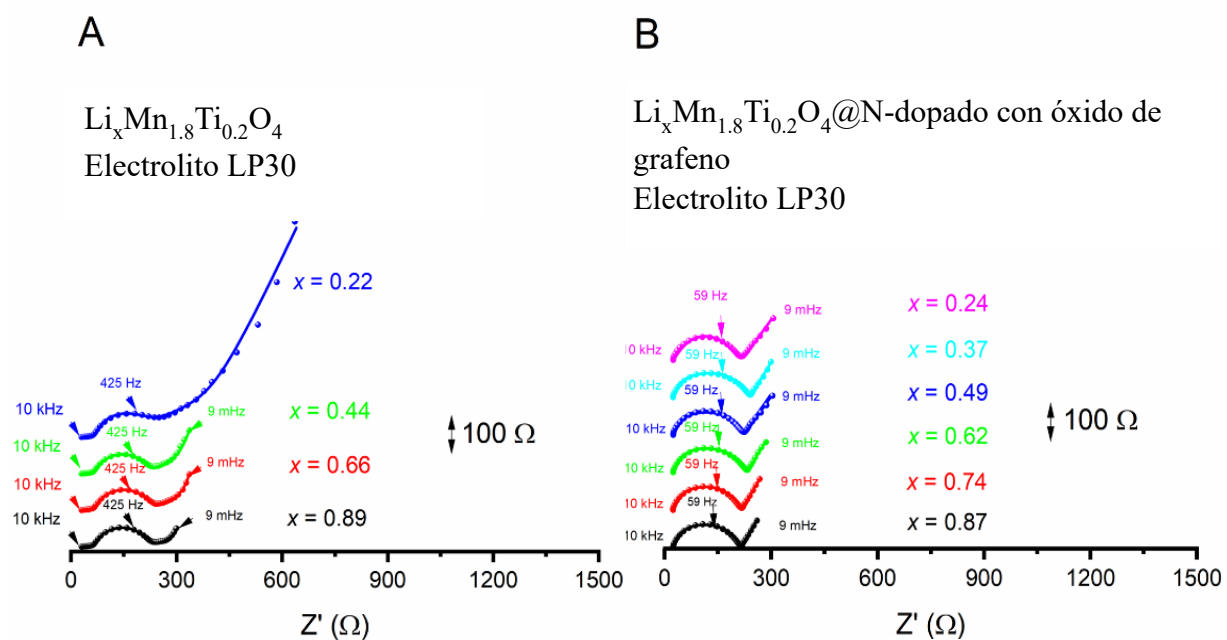
A partir de los ensayos de EIS se realizó un análisis más detallado del rendimiento electroquímico de los materiales activos probados en los electrolitos LP30 y LI en diferentes estados de carga y descarga. Cada experimento se realizó en una celda de tres electrodos bajo las siguientes especificaciones: Inicialmente, el electrodo se estabilizó realizando 30 ciclos de carga/descarga a una densidad de corriente constante de 0.1C. Posteriormente, para las mediciones de EIS en el electrodo a diferentes estados de descarga se seleccionaron 10 potenciales de corte, para llegar a cada nivel la celda se cargó/descargó a 0.1C. Cuando se llegó al potencial de corte, la celda se dejó en circuito abierto durante 30 minutos y subsecuentemente se aplicó el potencial medido durante 30 minutos. Finalmente, el experimento EIS se llevó a cabo con el potencial registrado al final. La Figura 6.10 muestra las curvas E vs. t del experimento describió con anterioridad. La figura 6.11 muestra los diagramas de Nyquist obtenido de las mediciones de EIS en el estado de carga, en ellas se relaciona la fracción de litio (x) en cada estado. Los resultados dan cuenta del comportamiento de los electrodos  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  y  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4@N$ -dopado con óxido de grafeno en LP30 y el compuesto híbrido  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4@N$ -dopado con óxido de grafeno en el electrolito basado en LI. Todos los experimentos se realizaron a 25 °C.

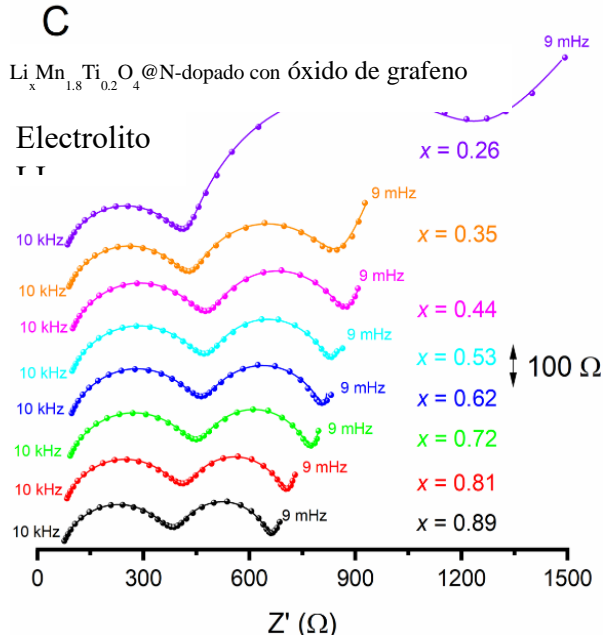


**Figura 6.10.** Curvas E vs. T correspondiente para los procesos de (a) carga y (b). descarga para el electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno.

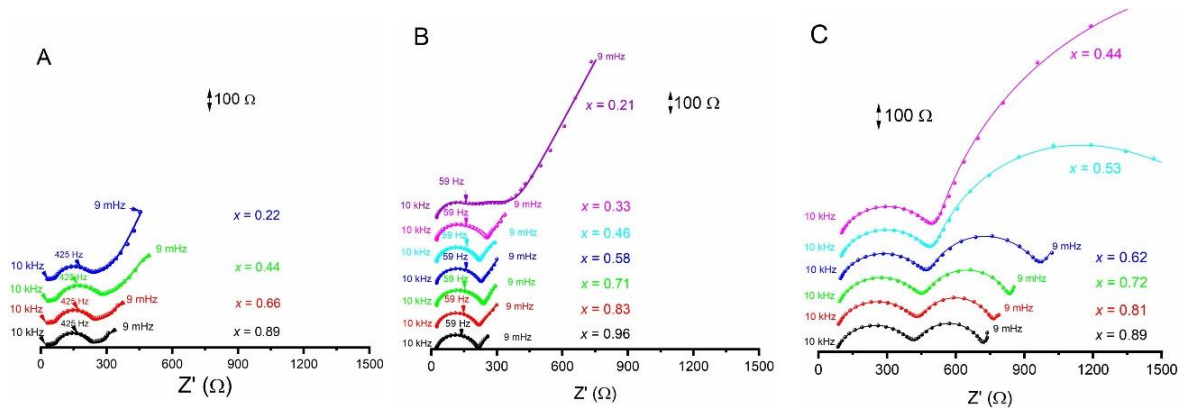
Las resistencias obtenidas para el material prístino  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  fueron más altas que las del material híbrido  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno (comparando la Figura 6.11.a y 6.11.b). La disminución de la resistencia en los diferentes estados de carga puede estar asociada a la incorporación de la red de óxido de grafeno en la espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ , lo cual, podría estar mejorando la conductividad electrónica entre las partículas. Por otra parte, se evidencia que las resistencias de impedancia del  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno en el electrolito basado en LI fueron incluso más altas que las del solvente orgánico (Figura 6.11.c), posiblemente por la baja viscosidad que presentan los líquidos iónicos a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ). En este caso, se observan dos semicírculos perfectamente separados, pero la difusión se ralentiza; se considera que la difusión de los iones litio disminuye, por ende, no se observa este proceso claramente en el rango de frecuencia al cual se realizó los experimentos. Adicionalmente, en todos los casos, la resistencia global disminuyó a medida que se incrementó la cantidad de litio intercalado, lo que se atribuye a la presencia de mayor cantidad de  $\text{Mn}^{3+}$  en la espinela

[133], con base en la reacción 6.1. De forma paralela en la Figura 6.12, se presentan los diagramas de Nyquist en condiciones de descarga tanto para el material prístino  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  y  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno en LP30 y el compuesto híbrido  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno en el electrolito basado en IL a 25 °C. Los resultados presentan la misma tendencia respecto a las EIS obtenidas en el estado de carga.



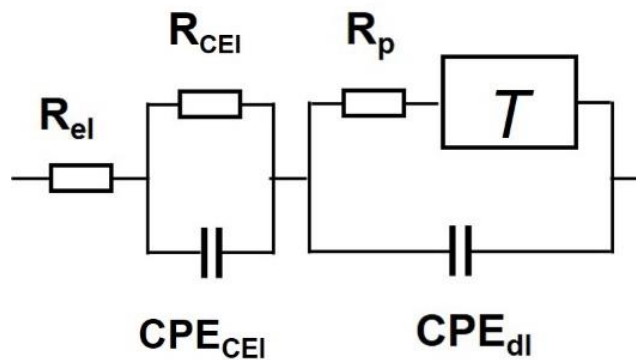


**Figura 6.11.** Curvas de Nyquist de los datos de EIS realizados a diferentes estados de carga de (a).  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ , (b).  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno en el electrolito LP30, (c)  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno en el electrolito a base de líquido iónico. El rango de frecuencia fue de 10 KHz a 9 mHz.



**Figura 6.12.** Curvas de Nyquist de los datos de EIS realizados a diferentes estados de descarga de (a).  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ , (b).  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno en el electrolito LP30, (c)  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno en el electrolito a base de líquido iónico. El rango de frecuencia fue de 10 KHz a 9 mHz.

Al realizar el ajuste de los datos con el circuito eléctrico equivalente (EEC), obtuvimos información detallada sobre los procesos electroquímicos. El EEC utilizado para ajustar los datos EIS experimentales de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno se muestra en la Figura 6.13. El circuito EEC propuesto da cuenta de la resistencia del electrolito ( $R_{\text{EL}}$ ) en serie con ( $R_{\text{CEI}}|\text{CPE}_{\text{CEI}}$ ), proceso asociado con la capa (CEI) formada en la superficie del electrodo de cátodo (interfaz cátodo | electrolito) en paralelo con la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y el ( $\text{CPE}_{\text{dl}}$ ) de la doble capa, la cual, representa las reacciones de transferencia de carga del material activo, finalmente con un elemento difusional  $T$ , para  $\alpha < 0.5$  en serie con la resistencia ( $R_p|\text{CPE}_{\text{dl}}$ ). La  $R_{\text{EL}}$  se puede obtener directamente de los espectros de impedancia.  $R_{\text{CEI}}|\text{CPE}_{\text{CEI}}$  y  $R_p|\text{CPE}_{\text{dl}}$  se observan como un bucle capacitivo en la región de altas y medianas frecuencias, las constantes de tiempo se muestran en los espectros. Finalmente, el proceso de difusión se refleja en la región de bajas frecuencias.



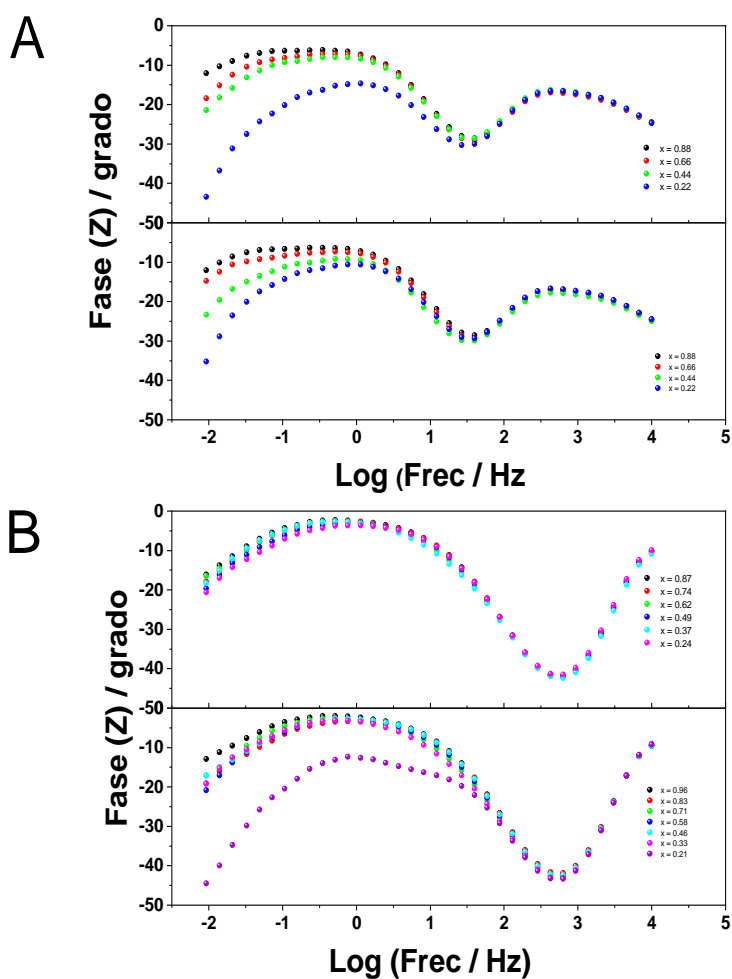
**Figura 6.13.** Circuito eléctrico equivalente (EEC) empleado para el ajuste de las EIS.

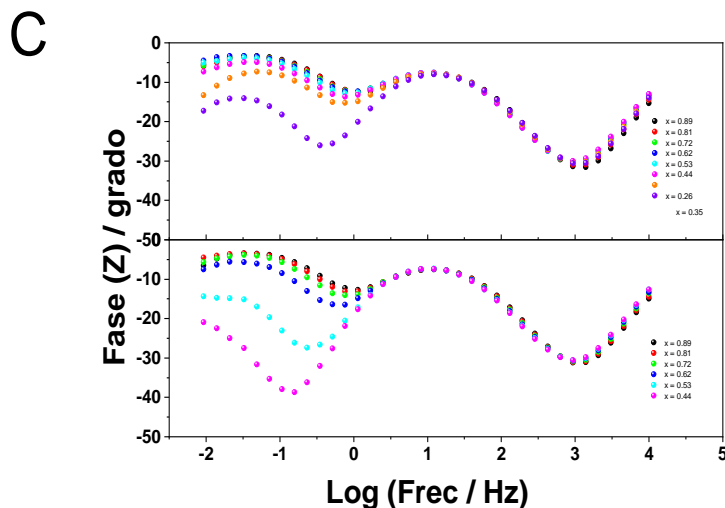
De igual manera, en la Figura 6.14, se muestra la relación entre el ángulo de fase vs. log frecuencia (diagrama de Bode), el cual refleja fácilmente las diferentes constantes de tiempo. Por ejemplo, en el diagrama de Nyquist de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno



en LP30 (Figura 6.11.b), parece haber una constante de tiempo; sin embargo, en el diagrama de Bode, claramente se observan dos constantes de tiempo superpuestas.

Los diferentes valores de resistencia se obtuvieron ajustando los espectros EIS y se trazaron en función de la fracción de litio “X” (tanto en los procesos de litiación como de des-litiación) para el material prístino  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  y  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno en LP30 en LP30, Figura 2.15 a y 2.15 c, respectivamente. En la Figura 6.15.e se muestran los valores de resistencia calculados para  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno ciclada en el electrolito a base de líquido iónico.



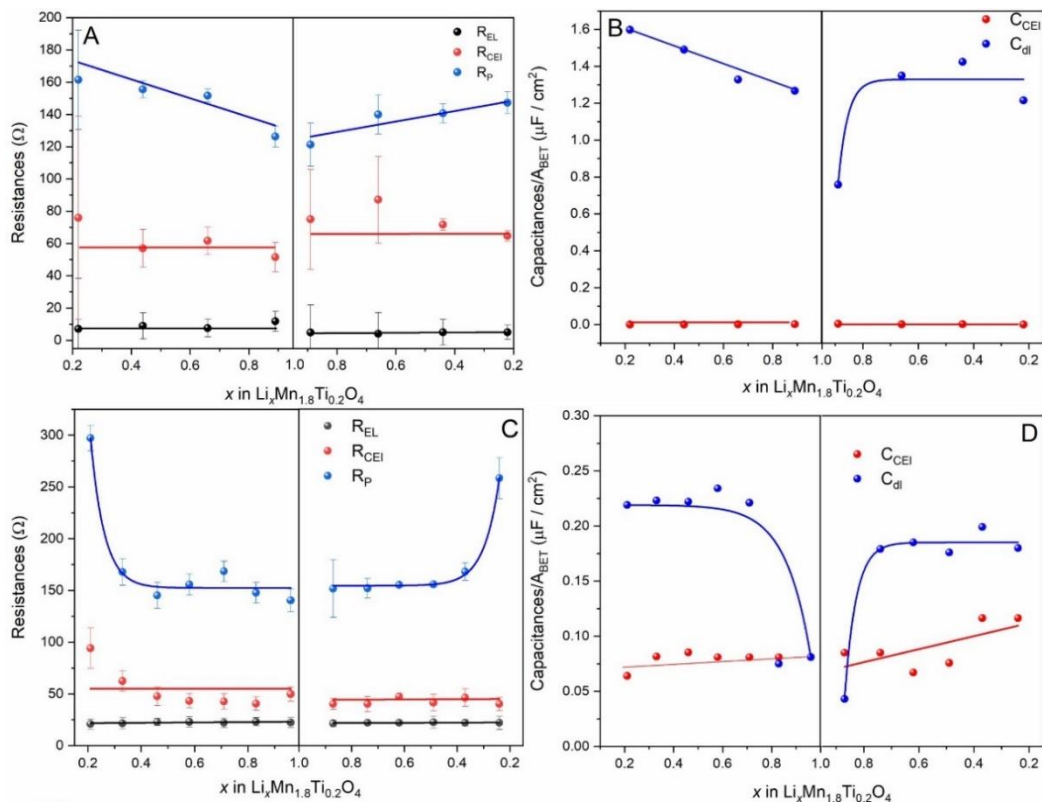


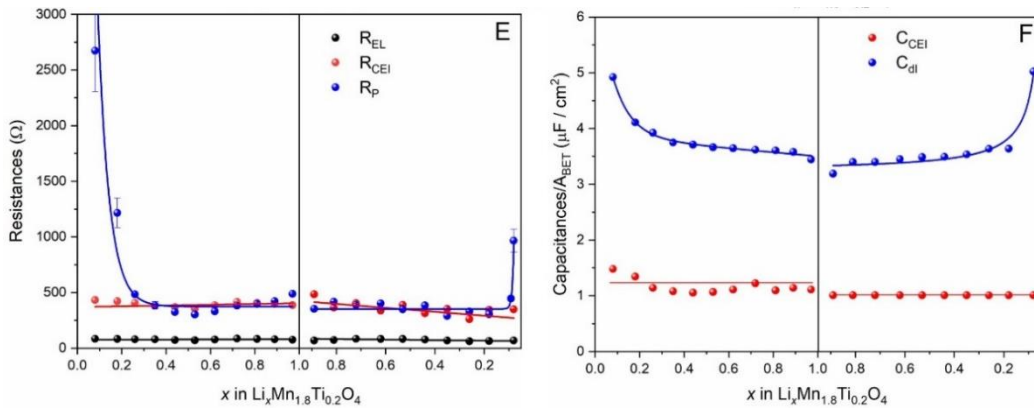
**Figura 6.14.** Diagrama de Bode (Angulo de fase vs. log. Frecuencia) de los datos de EIS realizado a diferentes estados de descarga de (a).  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ , (b).  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno en el electrolito LP30, (c).  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno en el electrolito a base de líquido iónico. La frecuencia de barrido fue de 10 kHz a 9 mHz.

Los valores  $R_P$ ,  $R_{CEI}$  y  $R_{EL}$  son más bajos para  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno que los exhibidos por el material activo puro  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  en LP30, lo que sugiere una mejora en la conductividad electrónica por la incorporación del óxido de grafeno dopado con N. Como era de esperar, en los tres casos, los valores  $R_{EL}$  y  $R_{CEI}$  se mantuvieron prácticamente constante a lo largo de los procesos de litación/des-litación. Por el contrario, debido a que  $R_P$  describe las propiedades electrónicas del material activo, a medida que aumenta la cantidad de litio (es decir, mayor conductividad, por la presencia de  $\text{Mn}^{3+}$ ), los valores de  $R_P$  disminuyen.

Además, se determinó las capacitancias efectivas ( $C$ ) usando los valores de las constantes de CPE ( $Q$  y  $\alpha$ ) obtenidos de los ajustes. Los valores de capacitancia asociados con el CEI y la doble capa en función del estado de litiación se muestran en la Figura 6.15.b, 6.15.d y 6.15.f para el material prístino  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  y  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno en LP30 y  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno en el electrolito a base de líquido iónico, respectivamente. Se usó la ecuación de Brug para calcular las capacitancias, ecuación 2.2 [137]:

$$C = \left[ \frac{Q}{(R^{-1} + Rel^{-1})^{(1-\alpha)}} \right]^{1/\alpha}$$



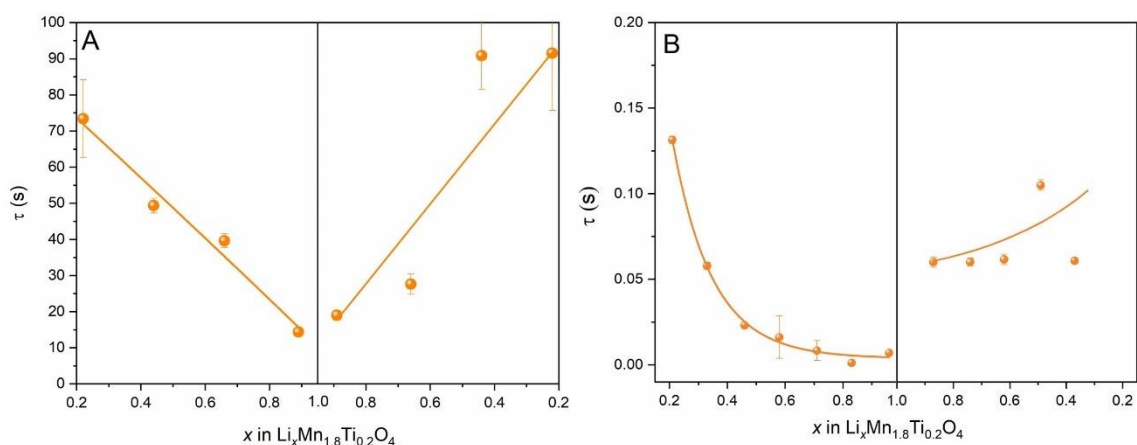


**Figura 6.15.** Resistencias y capacitancias obtenidas del ajuste de EIS a los diferentes estados de litación y des-litación en electrolito de LP30 para (a) y (b).  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ , (c) y (d)  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno, (e) y (f) en electrolito a base de líquido iónico de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno. Código de colores: símbolo azul corresponde a la resistencia de la polarización, símbolo rojo a la resistencia de la CEI y símbolo negro a la resistencia del electrolito. Todas las líneas en la figura son una guía.

Los valores de capacitancia de la CEI en los tres casos no cambiaron con el estado de litación de los materiales. En contraste, las capacitancias de la doble capa disminuyeron a medida que se incrementó la cantidad de litio, para el caso de  $R_p$  se mostró la misma tendencia. Sin embargo, los valores de capacitancia fueron más bajos para  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno que los exhibidos para el material prístino  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ . Por lo tanto, a lo largo del proceso de litación (como consecuencia de la reducción de  $\text{Mn}^{4+}$ , tal como se muestra en las VC), la espinela se volvió más conductora, haciendo que la doble capa fuera más delgada. Además, debido a que las capacitancias están normalizadas por el área BET de las muestras, es posible analizar el espesor de CEI formado en ambos electrolitos, el cual es inversamente proporcional al valor de la capacitancia (donde las constantes dieléctricas son

aproximadamente iguales). El espesor del CEI formado en el LI fue menor que el formado en el electrolito LP30; sin embargo, debido a la resistencia de ambos  $CEI_s$  ( $R_{CEI}$ ), el CEI formado en solvente orgánico probablemente es más poroso y conductor, permitiendo la permeabilidad de los iones de litio.

Finalmente, también se obtuvo la constante de tiempo ( $\tau$ ) con relación a la fracción de litio en el proceso de litiación/des-litiación en ambos electrodos, en LP30 (Figura 6.16). Con base en los resultados, se logra inferir que el material híbrido requirió menos tiempo que el material prístino, lo que sugiere una transferencia de carga más rápida.



**Figura. 6.16.** Constantes de tiempo de los espectros de EIS realizados a diferentes estados de litiación y des-litiación (a).  $Li_xMn_{1.8}Ti_{0.2}O_4$ , (b).  $Li_xMn_{1.8}Ti_{0.2}O_4$ @N-dopado con óxido de grafeno, ambos en el electrolito LP30.

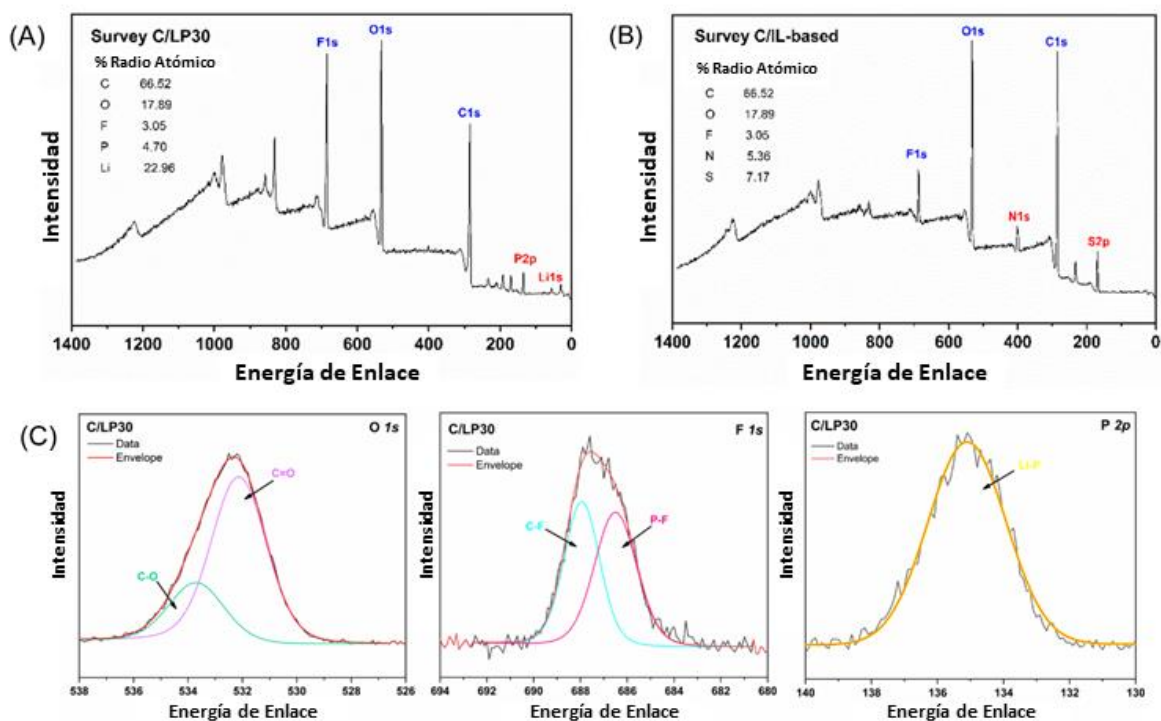
De forma independiente, se realizaron mediciones de XPS para investigar la formación de la CEI. Para ello, se empleó como electrodo una lámina de carbono a la cual se realizó 1 ciclo de carga/descarga con los electrolitos LP30 y  $LiTFSI/[(Pyr_{1.4})(TFSI)]$ . Para efectos de simplicidad en la nomenclatura, la lámina de carbono ciclada con LP30, se llamará, C/LP30 y el electrodo de carbono ciclado con liquido iónico se rotulará como C/LI.

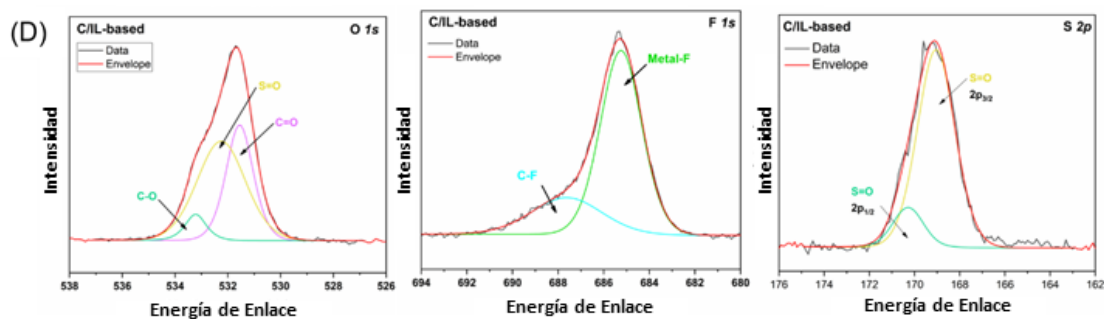
En ambos casos, los espectros “Survey” demuestran que la CEI formado en la superficie de la lámina de carbono difiere en composición en cada electrolito. El espectro “Survey” de C/LP30 mostró las señales correspondientes a los orbitales F 1s, O 1s, C 1s y P 2p (Figura 6.17.a), mientras que el espectro C/LI mostró la señal correspondiente a los orbitales F 1s, O 1s, C 1s, N 1s y S 2p (Figura 6.17.b). Todas las señales encontradas se pueden asociar con la formación de la CEI en la superficie del electrodo con cada electrolito.

Para la superficie C/LP30, las bandas de emisión de fotoelectrones en el rango de 532 y 533.6 eV se atribuyen a las energías de enlace C–O y C=O, respectivamente, que son especies dominantes en el espectro de alta resolución del orbital O 1s (Figura 6.17.c), lo que indica posiblemente que el solvente de carbonato (EC:DMC) se descompuso durante el proceso participando en la formación de CEI [138, 139]. La deconvolución del espectro de alta resolución del flúor muestra dos señales correspondientes al enlace C–F en ~688 eV y el enlace P-F en 686.5 eV. Estas señales se atribuyen a la degradación de la sal LiPF<sub>6</sub> [138]. Además, se encontró una señal débil a ~ 135.1 eV en el espectro de alta resolución del fósforo, correspondiente al orbital P 2p (Figura 6.17.c), la cual se atribuye a las especies P-Li. Lo anterior, muestra la formación de la CEI en la superficie de carbono y el rol que cumple la sal de LiPF<sub>6</sub> en la formación de la capa CEI [135].

En contraste, para la superficie basada en C/LI. Puntualmente, el espectro de alta resolución del orbital O 1s, se observa en la Figura 6.17.d. En este caso, se muestra señales en 531.5 eV, correspondiente al enlace C–O y la banda de emisión de 533.0 eV atribuida a los enlaces C=O [105]. Además, en el electrolito basado en LI se relaciona una fracción significativa de especies SO<sub>2</sub> en el rango de energía de enlace de ~532.9 eV, derivada de la descomposición

de los aniones FSI<sup>-</sup> [105, 140]. La deconvolución del espectro de alta resolución para el orbital *S* 2*p* muestra energías de enlace en las posiciones de 169.3 y 170.5 eV, atribuidas a los orbitales *S* 2*p*<sub>3/2</sub> y *S* 2*p*<sub>1/2</sub>, respectivamente, lo que indica que el electrolito participa en la formación de la capa CEI [141]. Para el caso puntual, del electrodo ciclado en líquido iónico (C/LI) el espectro Survey (Figura 2.17b) muestra la señal de fotoelectrones para el N 1s. La deconvolución de la señal muestra dos picos bien definidos en las posiciones ~398.9 eV y ~401.8 eV, las cuales se asignan al enlace N-S en el electrolito LiTFSI, resultado que confirma que el anión TFSI<sup>-</sup> contribuye a la formación de la CEI [142, 143]. La aparición de LiF en los espectros F 1s (~685.2 eV) y C-F (~687.6 eV) sugiere la descomposición del LiTFSI en la superficie del electrodo de carbono [105].





**Figura 6.17.** Espectro "Survey" de la lámina de carbono ciclada en los electrolitos (a). LP30 (C/LP30), (b). basado en líquido iónico (C/LI), (c) espectro de alta resolución de los orbitales O 1s, F 1s y P 2p de la lámina de carbono ciclada en electrolito de LP30 y (d). espectro de alta resolución de los orbitales O 1s, F 1s y P 2p de la lámina de carbono ciclada en electrolito a base de líquido iónico.

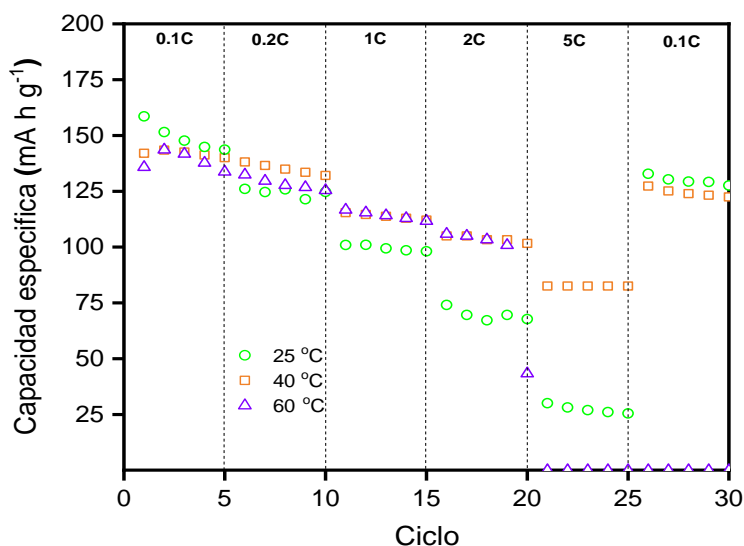
Con base en las evidencias encontradas en el estudio anterior, se quiso correlacionar los resultados con el electrodo de cátodo usado en nuestra investigación  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4@N$ -dopado con óxido de grafeno, con ello se logra concluir que los electrolitos a base de solvente orgánico y líquido iónico participan en la formación de la CEI, Por ende se infiere que parte del deterioro del electrolito es debido a las reacciones superficiales secundarias que se dan en los primeros ciclos, para la formación de la misma.

Finalmente, se realizó experimentos de retención de la capacidad a diferentes velocidades de barrido utilizando el electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4@N$ -dopado con óxido de grafeno en el electrolito LI a diferentes temperaturas (25 °C, 40 °C y 60 °C), los resultados se muestran en la Figura 6.18. Se encontró que hay una clara dependencia entre la temperatura y la respuesta electroquímica del material ciclada en LI. Se confirmó que la temperatura influye mucho en las propiedades fisicoquímicas (viscosidad y conductividad) del electrolito a base de LI. A 25 °C el electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4@N$ -dopado con óxido de grafeno exhibió capacidades de



descarga moderadas de 116 y 100 mA h g<sup>-1</sup> a velocidades de descarga de 0.5 C y 1 C, respectivamente. Cuando el material se cicló a 40°C, los valores de capacidad de descarga aumentaron significativamente a 129 mA h g<sup>-1</sup> y 117 mA h g<sup>-1</sup> a velocidades de 0.5 C y 1 C, respectivamente. Finalmente, cuando se incrementé la temperatura a 60°C las capacidades de descarga disminuyeron levemente a valores de 125 mA h g<sup>-1</sup> y 116 mA h g<sup>-1</sup> a velocidades de 0.5 C y 1 C, respectivamente, pero, a velocidades de 5 C y 10 C la retención de la capacidad decae con rapidez, posiblemente por pérdida de la estabilidad térmica del LI a altas temperaturas, conllevando a la descomposición del solvente a T>60°C.

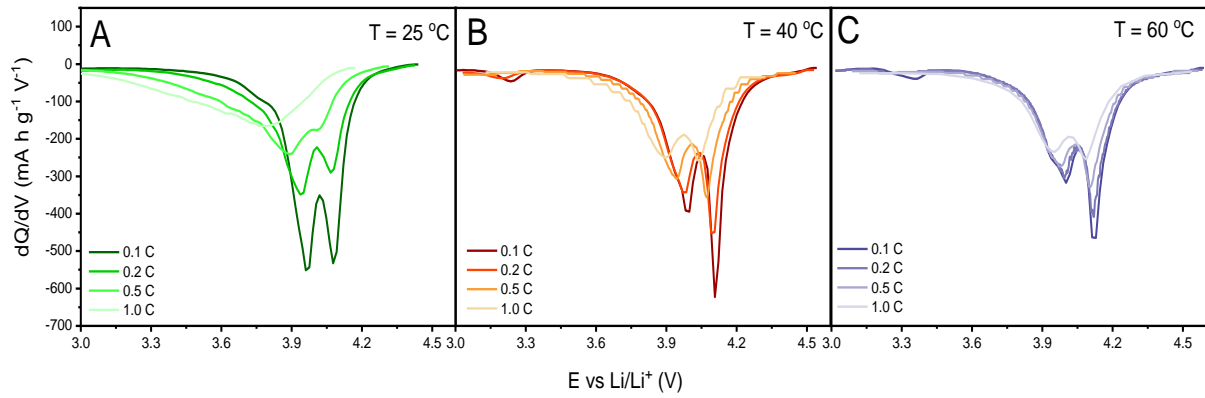
Lo anterior muestra que 40°C podría ser la temperatura de ciclado óptima del electrodo Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>@N-dopado con óxido de grafeno en el electrolito con líquido iónico 1 mol L<sup>-1</sup> LiTFSI/[(Pyr<sub>1.4</sub>)(TFSI)]. Encontrando que hay una buena correlación entre la respuesta electroquímica con las propiedades fisicoquímicas del solvente, tal como viscosidad y conductividad. Permitiendo favorecer el proceso de difusión de los iones litio en la semicelda.



**Figura 6.18.** Retención de la capacidad a diferentes densidades de corriente de descarga a 25°C, 40°C y 60°C del material compuesto Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>@N-dopado con óxido de

grafeno. Las mediciones fueron realizadas en una ventana de potencial de 3.0 – 4.6 V vs  $\text{Li}|\text{Li}^+$  en el electrolito  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiTFSI}/[(\text{Pyr}_{1.4})(\text{TFSI})]$ .

En la Figura 6.19 se muestra la derivada de los perfiles de carga vs. potencial ( $dQ/dV$  vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ ) correspondientes al quinto ciclo en cada velocidad a las diferentes temperaturas. Esta representación ofrece un enfoque para estimar la fracción de carga asignada a cada par redox y determinar cómo esta fracción cambia con respecto a las diferentes velocidades de barrido. En todas las temperaturas se muestra un comportamiento similar del electrodo  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4@N$ -dopado con óxido de grafeno cuando fue ciclado en el electrolito orgánico. En otras palabras, se observan las reacciones bifásicas para la extracción/inserción del litio a potenciales de 3.9 y 4.1 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ . De igual manera, se observa que cuando el electrodo se cicló a 25 °C a velocidades de descarga alta, la fracción de carga asignada a cada pareja redox disminuyó con el número de ciclos. Sin embargo, cuando los experimentos se realizaron a 40 °C y 60 °C, la carga involucrada en ambos procesos permaneció igual en todas las velocidades aplicadas. Este resultado confirma que no solo las características fisicoquímicas del LI mejoraron, sino que también las propiedades cinéticas de las reacciones electroquímicas se vieron favorecidas a mayores temperaturas de ciclado para aplicaciones en baterías de Ion-Li.



**Figura 6.19.** Derivada de la capacidad de descarga ( $dQ/dV$ ) vs. Voltaje realizado a diferentes densidades de corriente de descarga del material compuesto  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno. Las mediciones fueron realizadas en una ventana de potencial de 3.0 – 4.6 V vs  $\text{Li/Li}^+$  en el electrolito  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiTFSI}/[(\text{Pyr}_{1.4})(\text{TFSI})]$  a (a)  $25^\circ\text{C}$ , (b)  $40^\circ\text{C}$  y (c).  $60^\circ\text{C}$ .

## 6.5. Conclusiones

Se mejoró la respuesta electroquímica de la espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  mediante la realización del material híbrido con óxido de grafeno dopado con N.

Usando técnicas como DRX, espectroscopia Raman y espectroscopia FTIR, se confirmó con éxito la síntesis del material prístino  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  y  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno.

Las imágenes TEM confirmaron la formación del material híbrido  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno, relacionando la d-local para cada fase. El mapeo EDS mostró una distribución uniforme de la matriz carbonosa-N y la estructura espinela.

Las propiedades electroquímicas mostraron una mejora significativa con el electrodo compuesto  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno. En términos de la retención de la capacidad con el ciclado obtuvimos valores superiores al 80% al ciclo 100 utilizando LI como electrolito, parte de la mejora en las propiedades electroquímicas del material se atribuye a la matriz carbonosa dopada con N, el cual mejora la conductividad del sistema y con ello los procesos de difusión del ion-Li.

Finalmente, se encontró que la semicelda a base de  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-dopado con óxido de grafeno y 1 mol  $\text{L}^{-1}$  de electrolito  $\text{LiTFSI}/[(\text{Pyr}_{1,4})(\text{TFSI})]$ , al ser ciclada a  $40^\circ\text{C}$ , 0.5 C en una ventana de potencial de 3.0 a 4.6V vs.  $\text{LiLi}^+$  mostró capacidades específicas superiores de 129 mA h  $\text{g}^{-1}$ . Por lo tanto, las propiedades electroquímicas del electrodo ciclado en líquido iónico, estuvieron fuertemente influenciadas por la temperatura de operación de la

semicelda. Una temperatura óptima, mejora la viscosidad del solvente y aumenta la conductividad iónica y electrónica del material de cátodo.

**7. Evaluación del efecto de la temperatura de síntesis en el rendimiento de ciclado de la espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  como cátodo para baterías de Ion-litio**

## 7. Capítulo

Evaluación del efecto de la temperatura de síntesis en el rendimiento de ciclado de la espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  como cátodo para baterías de Ion-litio

### 7.1. Resumen

Se investigó el efecto de la temperatura de síntesis sobre las características electroquímicas de la espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  (LMTO). El material de espinela LMTO ha atraído un gran interés como cátodo en baterías de ion de litio debido a su alta densidad de energía y composición química libre de cobalto. Sin embargo, el comportamiento cíclico no es muy bueno debido a la formación de una fase tetragonal irreversible y la disolución del metal. Para mejorar el rendimiento en el ciclado, en este estudio se sintetizó el material de cátodo LMTO a diferentes temperaturas,  $650^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$ ,  $950^\circ\text{C}$  y  $1050^\circ\text{C}$  y se estudió su desempeño electroquímico. Los resultados mostraron, que los materiales de cátodos LMTO- $950^\circ\text{C}$  y LMTO- $1050^\circ\text{C}$  presentan una retención de la capacidad del 85 y 88 %, respectivamente, después de 100 ciclos a 1C, en comparación con las muestras de espinela sintetizadas a  $650^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  y  $850^\circ\text{C}$ , que mostraron una retención de la capacidad inferior (34, 55, 58 %), respectivamente. Este desempeño puede relacionarse con el aumento de los parámetros de red, el alto orden cristalográfico y la retención de la estructura desordenada de cationes en la estructura cristalina del material que logra cuando el material es tratado térmicamente a altas temperaturas. En este sentido, intentamos demostrar que un incremento en la temperatura de síntesis puede optimizar la estabilidad interfacial en los materiales de espinela LMTO logrando un rendimiento en el ciclado superior a altas velocidades de descarga.

## 7.2. Introducción

Los materiales tipo espinela han tomado gran interés como cátodo para baterías de ion litio (LIBs) debido a su moderada capacidad de descarga y estabilidad en el ciclado cuando se opera a potenciales  $< 3\text{V}$  vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ , lo que resulta atractivo para un potencial uso en aplicación en vehículos eléctricos y vehículos eléctricos híbridos [60]. En particular, la espinela  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (LMO) ha aparecido como un material de electrodo popular para los LIBs de próxima generación porque presenta una capacidad teórica de  $148\text{ mAh g}^{-1}$ , alto potencial ( $4.1\text{ V}$  vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ ), costo relativamente bajo y tiene un moderado impacto ambiental [81, 121, 144, 145]. Aunque, estudios muestran que el LMO tiene varias desventajas, principalmente relacionadas con la rápida degradación de la capacidad debido a la disolución de los iones  $\text{Mn}^{2+}$  y la reacción bifásica cúbica/tetragonal que ocurre a potenciales más bajos, es decir,  $< 3\text{ V}$  vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ , lo que lleva a una mala estabilidad en el ciclismo [50, 65, 146].

Se han realizado varios esfuerzos para minimizar estos inconvenientes, asociados con el detrimento de la capacidad con el número de ciclos, tal como, utilización de recubrimientos superficiales y sustitución con cationes monovalentes, divalentes o trivalentes (Ti, Cr, Fe) en el sistema  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ , para aumentar el estado de oxidación promedio de los iones Mn a más de  $+3.5$  y suprimir el efecto Jahn-Teller [46, 49, 52, 147]. Específicamente, la espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  (LMTO) se desarrolla a partir de la fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , la sustitución parcial (2–4%) de Ti en el sitio de Mn puede mejorar la difusión del litio en la estructura tridimensional de la espinela [43]. Además, agregar Ti podría mejorar la estabilidad en los materiales catódicos convencionales, porque la energía de enlace del Ti-O ( $662\text{ kJ mol}^{-1}$ ) es mayor que la del Mn-O ( $402\text{ kJ mol}^{-1}$ ) [67]. Sin embargo, estudios confirman que el detrimento de la capacidad en las semiceldas de litio que contienen cátodos de LMTO, cicladas en un rango



de potencial amplio, 2.0 – 4.8 V vs.  $\text{Li|Li}^+$  aún sigue siendo evidente [62]. Luo y colaboradores han estudiado la espinela  $\text{LiTi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  por medio de diferentes metodologías de síntesis, pero las propiedades electroquímicas en los procesos de inserción/desinserción de litio no fueron sorprendentes [70].

Por lo tanto, muchos investigadores se han enfocado en mejorar el comportamiento electroquímico a partir de las condiciones básicas en la preparación de los materiales, tales como: reactivos de partida, método de síntesis, atmósfera de reacción, velocidad de enfriamiento y temperatura de síntesis [62, 98, 148, 149]. Estudios previos, han informado que la temperatura de síntesis podría tener una influencia significativa en la composición, morfología y tamaño de partícula de las fases de espinela [60, 150, 151]. Donde, materiales de cátodo, con partículas primarias grandes muestran una mejor ciclabilidad que los compuestos nanoparticulados [152], ya que sistemas a nanoescala, con gran área de superficie activa expuesta, pueden acelerar las reacciones secundarias que presenta el material activo con el electrolito, lo que conlleva a una disminución en la eficiencia coulombica y una caída drástica de la capacidad [153]. Por esta razón, en un enfoque para estabilizar la estructura cristalina tipo espinela LMTO y superar los problemas de estabilidad durante el ciclo, propusimos el uso de titanio como catión dopante en la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y evaluamos la influencia del incremento de la temperatura de síntesis en el desempeño electroquímico del material  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  como cátodo para baterías de ion de litio. El material precursor fue sintetizado por el método sol-gel y tratado térmicamente a 650°C, 750°C, 800°C, 850°C, 950°C y 1000°C lo que permitió un control en el tamaño de partícula y morfología de los materiales. Los cátodos LMTO-950 y LMTO-1050 mostraron una mejora drástica en la estabilidad del ciclado, debido a que se evidenció un incremento en los

parámetros de red, morfológicos regulares, con orientación preferencial en los planos (022) y distancias interplanares superiores, lo cual facilitó la difusión de los iones litios. Las características anteriores se estudiaron mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, SEM acoplado a EDS, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), voltamperometría cíclica y ciclos de carga/descarga.

### **7.3. Metodología experimental**

#### **7.3.1. Síntesis del Precursor $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ a diferentes temperaturas**

El precursor de espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ , se preparó mediante el método sol-gel descrito en el numeral 5.3.1. La fase final de la espinela se obtuvo calentando el precursor a diferentes temperaturas.

Para la formación del precursor de espinela se procedió de la siguiente manera: Cantidades estequiométricas de  $\text{Li}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mn}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en  $10 \text{ cm}^3$  de etanol absoluto (Scharlau, 99.5%) y  $30 \text{ cm}^3$  de metanol (Chemí, 99.8%), respectivamente. Paralelamente se disolvió 0.903 g de ácido oxálico anhidro y 2.63 g de etilenglicol en  $20 \text{ cm}^3$  de etanol y se agitaron continuamente a  $90^\circ\text{C}$ . Por otra parte, el precursor de titanio,  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ , se pesó dentro de una caja de guantes y se transfirió rápidamente a la mezcla de ácido oxálico/etilenglicol. Posteriormente, a la mezcla anterior se le agregó simultáneamente y gota a gota las soluciones con los precursores de Li y Mn, manteniendo una agitación vigorosa (aprox. 1200 rpm) a  $90^\circ\text{C}$  hasta la formación de un sol. El sol resultante se secó al vacío a  $120^\circ\text{C}$  durante 48 horas y se formó un polvo marrón. El precursor resultante, se maceró en mortero de ágata

Finalmente, 5 lotes del precursor que fue preparado previamente se sinterizaron a 650 °C, 750 °C, 850 °C, 950 °C y 1050 °C durante 12 h con una velocidad de calentamiento de 7 °C/min durante 12 h en atmosfera de aire. el polvo resultante se retiró del horno cuando alcanzó los 550 °C y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Los cinco materiales preparados se rotularon como LMTO-650, LMTO-750, LMTO-850, LMTO-950C y LMTO-1050, respectivamente.

### 7.3.2. Caracterización del material

Las mediciones de difracción de rayos X (DRX) se realizaron utilizando un difractómetro Rigaku Miniflex 600 con una fuente de radiación de Cu ( $k_{\alpha 1/\alpha 2}$ ) = 1.54178 Å con un tamaño de paso de 0.025 entre 10° y 70° (2θ). El análisis de las fases cristalinas se realizó utilizando el software High Score Plus con base de datos PDF-2. La espectroscopia Raman se realizó en un microscopio Horiba Jobin Yvon Yvon (Labram HR) Nikon (BX41) con un objetivo 50X a una longitud de onda láser de 632 nm y filtro 0.3D. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se tomaron con un equipo FE Tecnai F20 Super Twin TMP, con una fuente de emisión de campo y una cámara GATAN US 1000 XP-P. Las imágenes se analizaron con el software Digital Micrograph. La morfología de los polvos se determinó mediante SEM (JEOL JSM 6490LV).

### 7.3.3. Fabricación de las celdas y caracterización electroquímica.

El electrodo positivo se preparó a partir de una suspensión que contenía 80 % en peso de material activo (LMTO-650, LMTO-750, LMTO-850, LMTO-950C y LMTO-1050), 10 % en peso de carbón super P y 10 % en peso de aglutinante de fluoruro de polivinilideno (PVDF) en N-metil-2-pirrolidona (NMP) como dispersante. La suspensión se vertió sobre un

colector de corriente de lámina de aluminio usando la técnica del doctor “Blade” y posteriormente se secó al vacío a 110 °C durante 24 h.

La celda Swagelok tipo-T se ensambló dentro de una caja de guantes, MBraun en atmosfera de Ar. La composición de agua y oxígeno siempre se trabajó por debajo de 0.5 ppm. Para el armado de las semiceldas se utilizó como contraelectrodo y electrodo de referencia láminas de metal de litio (Sigma Aldrich, 99.9 %) de 0.75 mm de espesor aproximadamente, como separador, se utilizó microfibra de vidrio (Whatman, grado GF/D) y una solución de 1.2 mol  $\text{dm}^{-3}$  de  $\text{LiPF}_6$  en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DMC) con una relación de volumen de 1:2 como electrolito. Las mediciones galvanostáticas de carga/descarga se realizaron en el equipo, Arbin BT-2000. El ciclado se realizó en una ventana de potencial entre 4.6 y 2.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  a una corriente constante de 30.8  $\text{mA g}^{-1}$ , equivalente a 0.1 C suponiendo una capacidad específica teórica de 308  $\text{mA h g}^{-1}$ . Las voltametría cíclicas (CV) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron en un potencióstato/galvanostato (Solartron Analytical, Cell Test System 1470E). Los experimentos CV se llevaron a cabo en una ventana de potencial entre 2.0V y 4.6V a 0.1  $\text{mV s}^{-1}$ . Las pruebas de EIS se realizaron en un rango de 10 kHz a 5 mHz (10 puntos por década), con una amplitud de 10 mV en el ciclo 30 a un estado de carga de 3.4V.

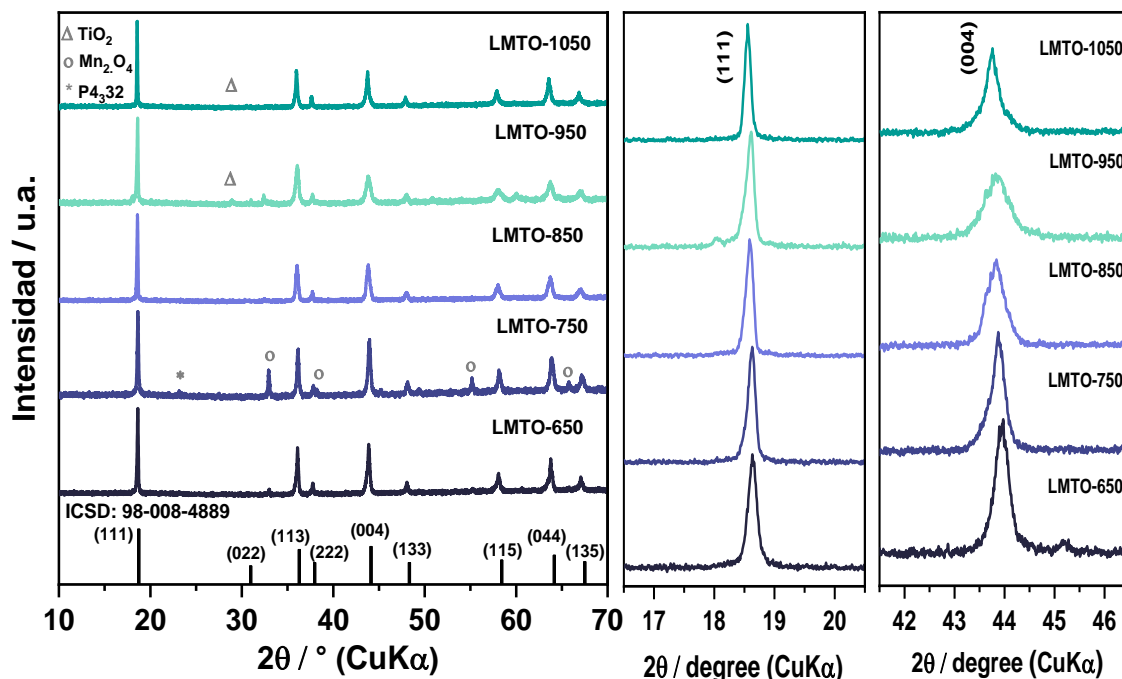
## **7.4.Resultados y discusión**

### 7.4.1. Caracterización estructural y morfológica

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) de las cinco muestras de espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  (LMTO) se muestran en la Figura 7.1. La forma y la intensidad de los picos en los patrones de DRX de las muestras LMTO-650, LMTO-750, LMTO-850, LMTO-950 y

LMTO-1050 pueden indexarse como una estructura cúbica tipo espinela, con grupo espacial primario  $Fd\bar{3}m$  (ICSD 98 -008-4889)[62]. Los difractogramas mostraron reflexiones ubicadas en los ángulos  $2\theta = 18.7^\circ, 30.87^\circ, 36.3^\circ, 37.9^\circ, 44.1^\circ, 48.3^\circ, 58.4^\circ, 64.2^\circ$  y  $67.5^\circ$ , con los respectivos índices de Miller (111), (022), (113), (222), (004), (133), (115), (044) y (135). No se observó impurezas para las fases LMTO-650 y LMTO-850, lo que reveló una alta pureza del material. La muestra LMTO-750C, mostró picos de baja intensidad en los ángulos  $2\theta = 33^\circ, 38^\circ$  y  $55^\circ$ , señales que posiblemente están relacionadas con la fase  $Mn_2O_4$ , ICSD 01-073-1826. De igual manera, en la fase LMTO-750 aparece una pequeña reflexión en  $23^\circ$  aproximadamente (marcado con \* en la Figura 7.1), dicha señal puede ser indexada en un grupo espacial  $P4_332$ , característicos de las espinelas ordenadas [154], no obstante, también se evidencia señales características para estructuras desordenadas con grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ . Las observaciones sugieren que el material sintetizado a  $750^\circ C$  está formado por una mezcla de estructura ordenadas ( $P4_332$ ) y desordenadas ( $Fd\bar{3}m$ ) [154, 155]. De acuerdo con reportes en la literatura, se ha informado que espinelas con cationes ordenados ( $P4_332$ ) promueven con mayor facilidad el deterioro electroquímico de la celda, como a su vez, presentan conductividades electrónicas inferiores a las espinelas desordenadas  $Fd\bar{3}m$  [148, 156]. Además, se observaron algunas impurezas en el material activo en el pico  $27.4^\circ$ , lo que está relacionado con trazas significativas de fase  $TiO_2$ /rutilo, ICSD 00-034-0180. De igual manera, un porcentaje de  $TiO_2$  se puede apreciar en las espinelas LMTO-950 y LMTO-1050, sintetizadas a temperatura superiores. Cabe mencionar que, la formación de impurezas de óxido de titanio es común para materiales de  $LiMnTiO_4$ , sintetizadas por métodos húmedos [62]. Al realizar un acercamiento al difractograma en los planos (111) y (004), se puede observar que a medida que incrementa la temperatura de síntesis hay un desplazamiento hacia

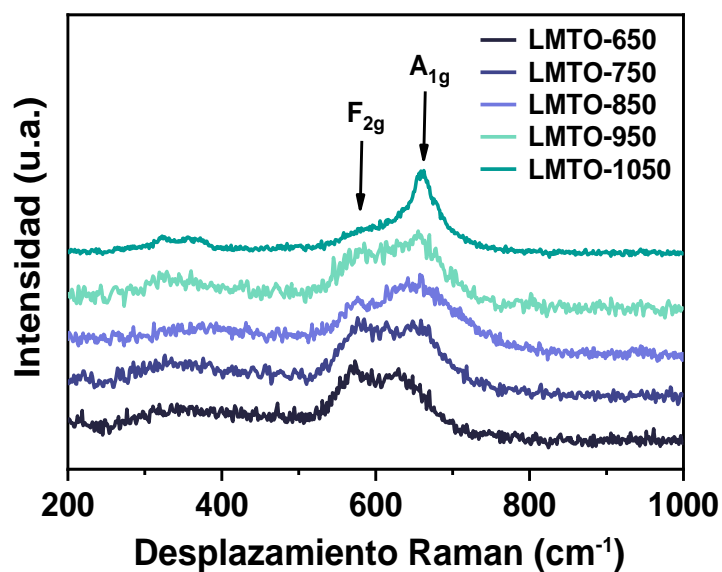
ángulos  $2\theta$  inferiores, indicando un incremento en los parámetros de la red cristalina. Por ende, parámetros de red superiores para las espinelas sintetizadas a  $T \geq 850^\circ\text{C}$  (LMTO-850, LMTO-950 y LMTO-1050) pueden mejorar la conductividad iónica del material activo y con ello la capacidad de respuesta a altas corrientes de descarga.



**Figura 7.1.** Patrones de DRX para los 5 materiales espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  (LMTO) espinelas; LMTO-650, LMTO-750, LMTO-850, LMTO-950 y LMTO-1050. El patrón teórico de la fase espinela fue indexado con el número ICSD 98-008-4842, el símbolo ( $\Delta$ ,  $\circ$  y  $*$ ) indican las impurezas.

Los espectros de vibración Raman de los materiales activos LMTO se muestran en la Figura 7.2. Se observan dos bandas representativas de las muestras tipo espinela a  $570$  y  $640\text{ cm}^{-1}$ . Los picos se pueden asociar a los modos vibraciones  $A_{1g}$  y  $F_{2g}$  correspondiente al estiramiento simétrica Mn/Ti–O del octaedro  $\text{MO}_6$  [121]. Como se ha informado

previamente, el estiramiento simétrico del enlace Ti–O en los sitios octaédricos de  $\text{TiO}_6$  y Mn–O en los sitios octaédricos de  $\text{MnO}_6$  se superponen [77, 79]. Con el aumento de la temperatura de calentamiento la relación de intensidad de las bandas  $F_{2g}$  y  $A_{1g}$  ( $IF_{2g}/IA_{1g}$ ) disminuye gradualmente de LMTO-650 a LMTO-1050, lo que puede relacionarse con la ocupación de iones pesados (Mn o Ti) en los sitios octaédricos 16d de Wyckoff [154]. En este sentido, el incremento de la intensidad del pico en la reflexión de  $A_{1g}$ , a mayores temperaturas de síntesis puede estar relacionado con el posicionamiento del Ti en los sitios octaédricos ( $\text{TiO}_6$ ) y no en los sitios tetraédricos, tal como lo describe Murphy y colaboradores en la espinela  $\text{LiMnTiO}_4$  [157]. Específicamente, para la muestra a  $750^\circ\text{C}$  el espectro Raman, no mostró la banda característica para espinelas ordenadas ( $P4_332$ ), que usualmente aparecen en  $612\text{ cm}^{-1}$  [158]



**Figura 7.2.** . Espectro Raman de los materiales activos  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  sintetizados a diferentes temperaturas.

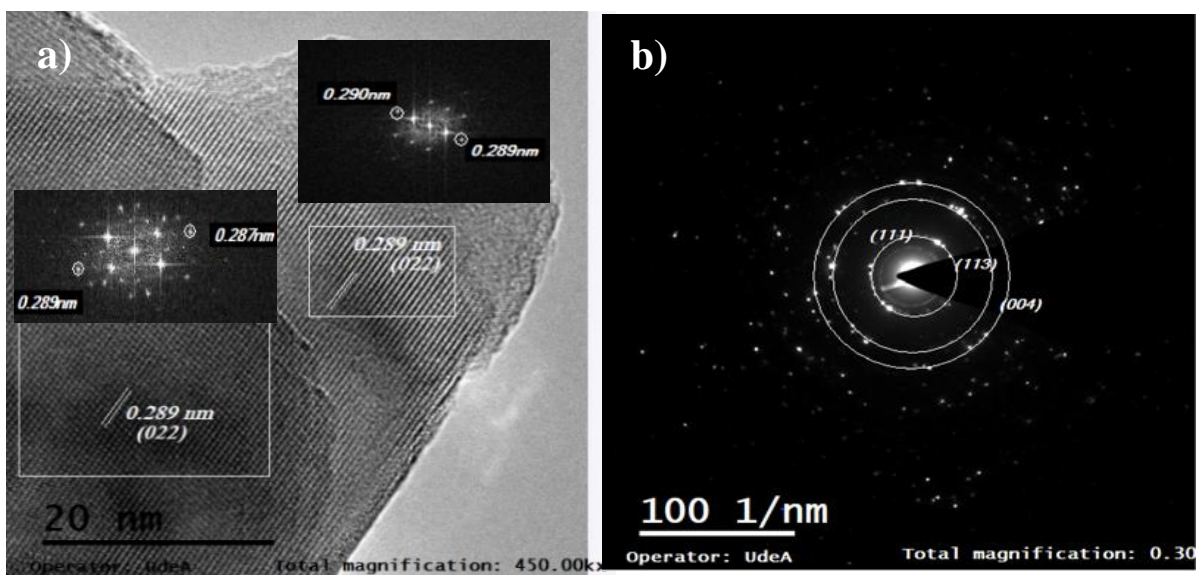
En la Figura 7.3 se muestran las imágenes representativas de TEM de alta resolución (HR-TEM) con la transformada de Fourier (FFT) (imágenes insertadas) y los patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) para los materiales de espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  sintetizados a diferentes temperaturas. En la Figura 7.3.a, se puede observar que el material LMTO-650 muestra dominio en el plano (022) con una distancia interplanar de 0.289 nm. La imagen HR-TEM para la espinela LMTO-750 (Figura 7.3.c) muestra la existencia de varios planos integrados. En la FFT (imagen insertada), se observa que la partícula tiene distancias interplanares claramente diferenciables, con espacios de red de 0.472 nm para el plano (111), 0.288 nm en el plano (022) y 0.250 nm correspondiente al plano (113). Para el caso de las muestras sintetizadas a 850°C y 1050°C mostraron superficies dominantes en los planos (111) y (022). El espaciado  $d$  en el plano (022) fue de 0.289 y 0.291 nm, tal como se muestra en la Figura 7.3.e y 7.3.i, respectivamente. La imagen HR-TEM para la espinela LMTO-950 logró indexar los planos cristalográficos (022), (044) y (115). Específicamente, para el plano (022) se calculó una distancia interplanar de 0.290 nm, los valores de distancia interplanar para todos los materiales se indexan en la Tabla 7.1. Por ende, se puede inferir que hay un aumento parcial de la distancia  $d$ -local en el plano (002) con respecto a las espinelas sintetizadas a 650°C, 750°C y 850°C. Este resultado indica que el incremento de la distancia interplanar (022) está directamente relacionado con el aumento en la temperatura de calcinación. En consecuencia, valores del parámetro  $d$ -local superiores para los materiales activos LMTO-950 y LMTO-1050 podrían contribuir a un mejoramiento de la conductividad iónica y de la respuesta en la capacidad descarga a velocidades de ciclado alto (C-rate) [98, 158].

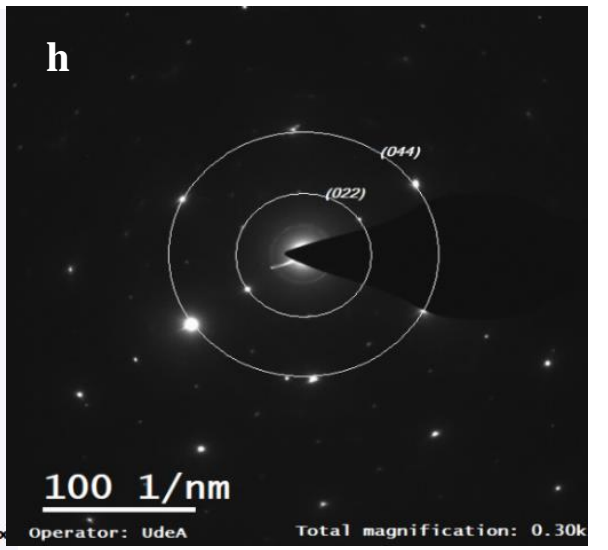
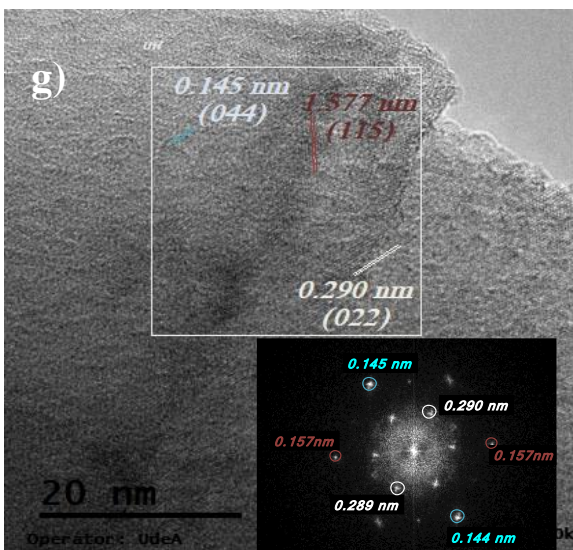
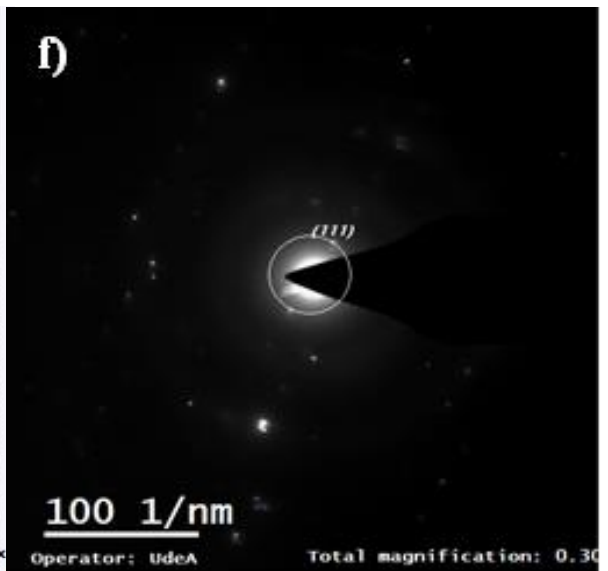
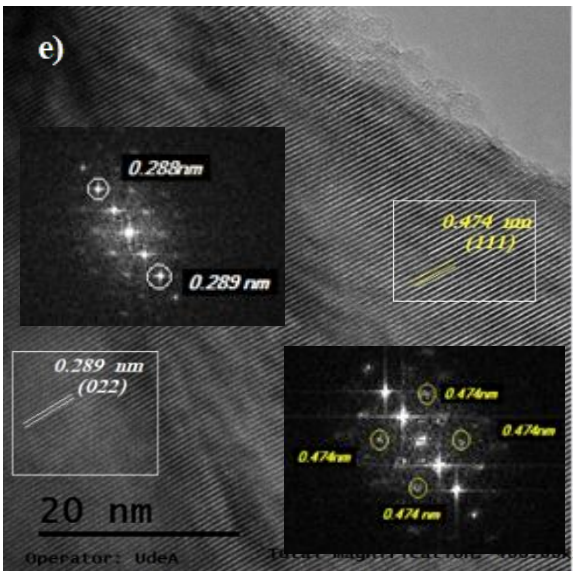
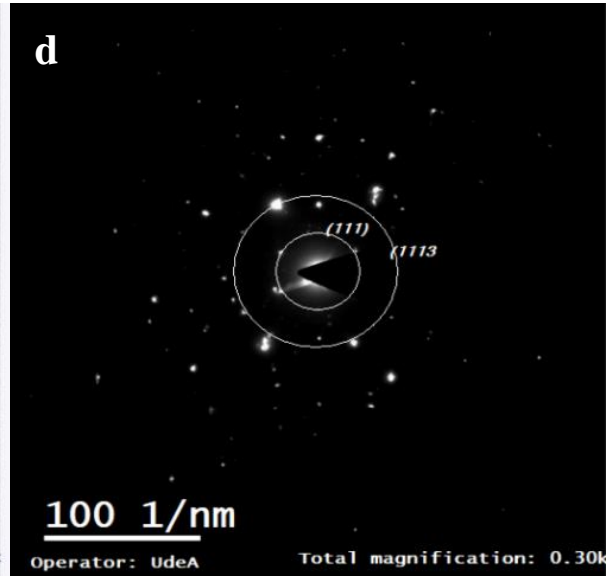
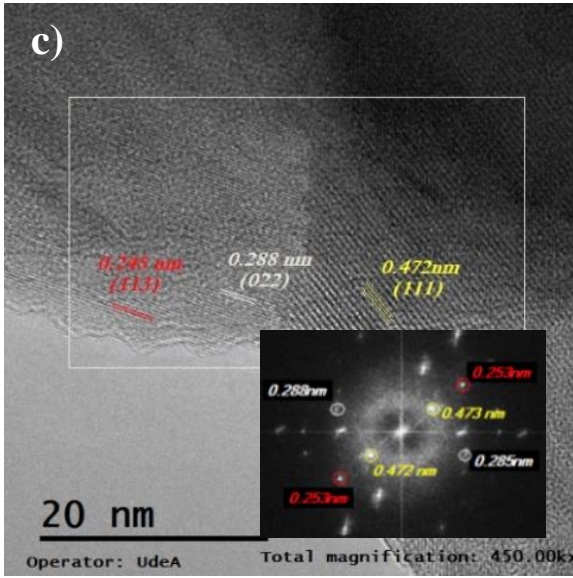


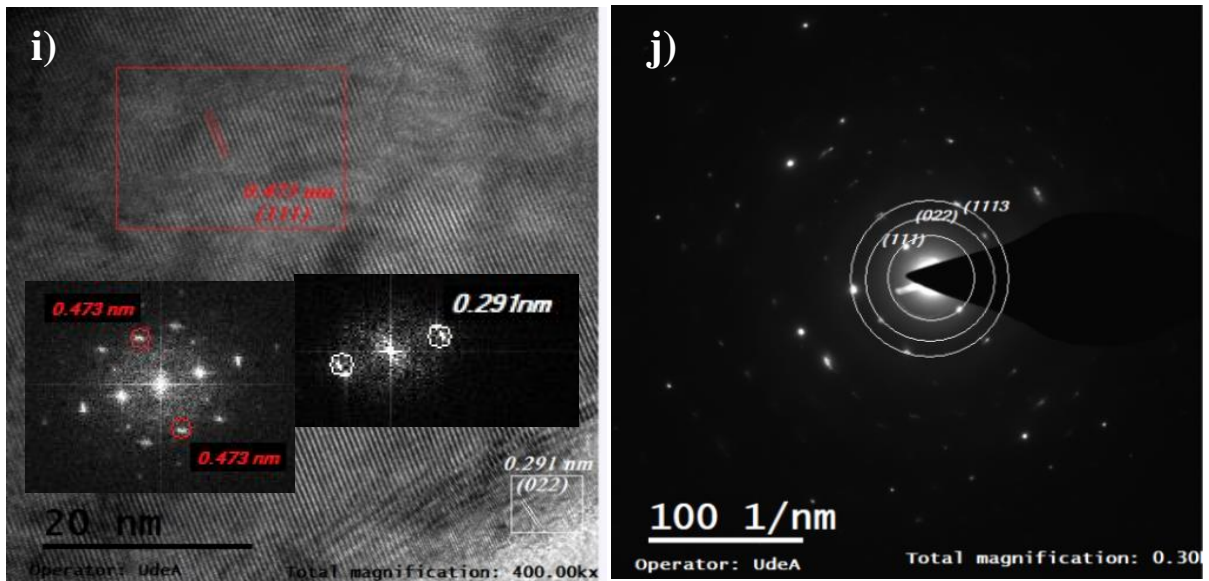
**Tabla 7.1.** Distancia interplanar plano de los materiales activos

Material	Plano cristalino	Distancia interplanar (nm)
LMTO-650		0.289
LMTO-750		0.288
LMTO-850	022	0.289
LMTO-950		0.290
LMTO-1050		0.291

Además, los patrones SAED confirmaron los planos de difracción  $(111)_s$  y  $(022)_s$ , correspondiente a la fase espinela. En las Figuras 7.3.b, 7.3.d, 7.3.e, 7.3.g y 7.3.i, se indican los planos mediante los círculos que fueron trazados. El análisis es consistente con los resultados de DRX, ya que indican que las muestras tienen estructura cúbica, tipo espinela y pueden asignarse afirmativamente al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ .



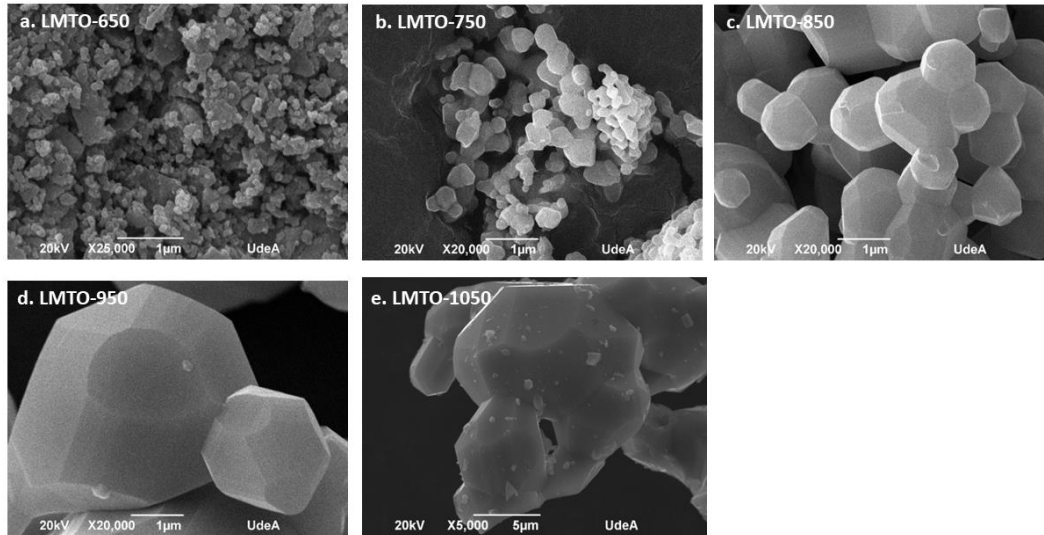




**Figura 7.3.** Imágenes HR-TEM y SAED de los materiales activos. (a y b). LMTO-650, (c y d). LMTO-750, (e y f). LMTO-850, (g y h). LMTO-950 y (a y b). LMTO-650. Las FFT se encuentran insertas en las imágenes de HR-TEM en todos los casos.

La morfología de las muestras LMTO-650, LMTO-750, LMTO-850, LMTO.950 y LMTO-1050 se analizó mediante imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM). En la Figura 7.4. se muestra las imágenes SEM de los materiales activos. En general, las muestras de espinelas sintetizadas a diferentes temperaturas presentan formas poliédricas entre ellas, es decir, que en algunos casos se observan partículas esféricas, en otras octaédricas y octaedros truncados. Específicamente, se puede ver una similitud morfológica entre LMTO-650 y LMTO-750, ambas muestras tienen formas esféricas con tamaños de partículas entre 26 a 80 nm. La espinela LMTO-850 está compuesta por partículas en forma de octaedro separadas por límites de granos bien definidos con tamaños entre 800 nm y 1

$\mu\text{m}$ . Los materiales activos LMTO-950 y LMTO-1050 se puede evidenciar que son octaedros truncados con tamaño de partícula superior a  $1 \mu\text{m}$ . Para el caso de la espinela LMTO-1050, podemos ver pequeñas aglomeraciones, las cuales pueden deberse a la formación de  $\text{TiO}_2$  en la superficie de las partículas de LMTO-1050 durante el proceso de sinterización a altas temperaturas. En general, la temperatura de calentamiento juega un papel importante en la determinación de la morfología de los materiales y el tamaño de las partículas [159]. En nuestro caso, por encima de  $950^\circ\text{C}$  se obtuvieron octaedros truncados, con tamaños de partícula micrométricos. Mientras que, a temperaturas de síntesis de  $850^\circ\text{C}$  e incluso por debajo, el material estaba conformado por octaedros y esferas, con tamaños de partícula inferior a  $1 \mu\text{m}$ . En consecuencia, el tamaño de las partículas de los materiales sintetizados aumentó significativamente en proporción con el incremento en la temperatura de síntesis [149, 160]. Los tamaños de partículas encontrados aquí, para temperatura de síntesis sobre  $900^\circ\text{C}$ , se correlacionan con muestras sintetizadas por métodos de estado sólido [50]. A temperaturas igual a  $850^\circ\text{C}$ , los reportes se asemejan a lo informados por Luo y colaboradores (600 nm), mediante el mismo método de síntesis [70]. No obstante, a valores inferiores de temperatura, las partículas LMTO-650 y LMTO-750 presentan valores más pequeños en comparación con los tamaños de partículas logrados por Kesavan y colaboradores (150 – 200 nm) por método solvotermal [70].



**Figura 7.4.** Imágenes SEM de **a** LMTO-650, **b** LMTO-750, **c** LMTO-850 **d** LMTO-950 and **e** LMTO-1050.

La Tabla 7.2 muestra el área superficial BET de los materiales de espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  sintetizados a 650 °C, 750 °C, 850 °C, 950 °C y 1050 °C. El área superficial específica de los materiales LMTO-650°C, LMTO-750 y LMTO-850°C fue superior a la obtenida para las espinelas LMTO-950°C y LMTO-1050°C sintetizadas a altas temperaturas. Como era de esperarse, materiales con menores tamaños de partícula pueden presentar mayores áreas superficiales. Un área de superficie específica más pequeña puede suprimir eficazmente las reacciones secundarias con el electrolito ya que menos material activo estará en contacto directo con el mismo [10, 153], como consecuencia se observaría una mejora en la estabilidad y el rendimiento en el ciclado de los materiales de cátodo sintetizado a temperaturas altas. Mientras que los materiales que presentaron un área superficial específica superior tienden a sufrir reacciones secundarias, que promueve la disolución no deseada del  $\text{Mn}^{2+}$  y la transformación de fase irreversible en la superficie [80] resultando en una pobre estabilidad con el número de ciclos. La anterior evidencia se apreció en los materiales que fueron

sintetizados a temperaturas inferiores de 750°C (área BET superior). La muestra LMTO-850, mostró un valor intermedio de área BET, respecto a todas las muestras analizadas.

**Tabla 7.2.** Área superficial BET para los materiales activos  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  sintetizados a diferentes temperaturas

Materiales	Área superficial BET / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
LMTO-650	13.49
LMTO-750	11.15
LMTO-850	8.15
LMTO-950	6.56
LMTO-1050	7.80

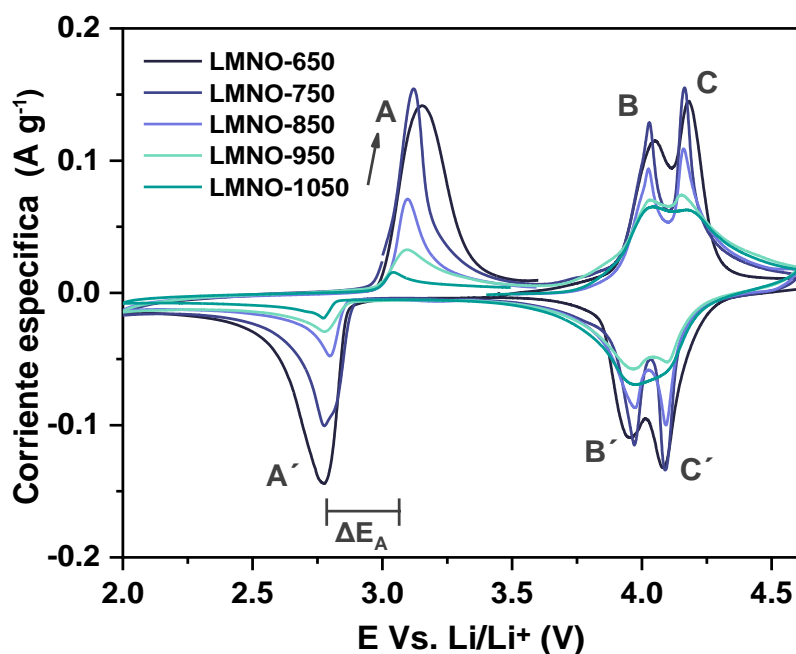
#### 7.4.2. Caracterización electroquímica

El comportamiento electroquímico de los materiales de espinela LMTO-650, LMTO-750, LMTO-850, LMTO-950C y LMTO-1050C se investigó en las celdas Swagelok tipo T utilizando lámina de litio metálica como contraelectrodo y electrodo de referencia. Las curvas de voltametría cíclica (CV), se pueden observar en la Figura 7.5. Las medidas se realizaron en un rango de potencial entre 4.6 y 2.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  a una velocidad de  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ . Tal como se puede observar, en todos los casos hay tres picos redox claramente visibles, dos picos redox (B/B' y C/C') en la región de potencial entre 3.9 y 4.1 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ , atribuidos a una reacción reversible de dos pasos entre  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Mn}^{4+,3+}$ ) y  $\lambda\text{-MnO}_2$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ) [71, 83, 161], la cual corresponde a una transformación de fase topotáctica “cúbica/cúbica”. Mientras que el pico A (aprox. 2.8 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ ) proviene del proceso de oxidación/reducción de  $\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}^{3+}$ . Informes preliminares muestran que el pico ubicado en  $\sim 2.8 \text{ V}$  está relacionado con el cambio en la celda unitaria, es decir, la distorsión de Jahn-Teller y el consiguiente

detrimento de la capacidad específica de los materiales [[47, 59]. Si bien, la intensidad de la corriente específica del par redox ( $A/A'$ ) disminuye con el incremento de la temperatura de síntesis, la separación de voltaje entre los picos ( $\Delta E$ ) se vuelve gradualmente más pequeña. Específicamente, para las muestras sintetizadas a 850, 950C y 1050°C, el  $\Delta E$  entre los picos de oxidación/reducción ( $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ ) fueron de 33mV, 31 mV y 32 mV, respectivamente, y para los materiales activos sintetizados a 650C y 750°C y 850°C el  $\Delta E$  fue de 39 mV, 35 mV, respectivamente.

Acorde con lo anterior, se puede establecer que las espinelas LMTO 850, LMTO-950 y LMTO 1050 muestran las barreras de energética más baja para la transición  $Mn^{2+}|Mn^{3+}$  (Picos  $A/A'$ ), por ende, una menor energía da cuenta de procesos electroquímicos más reversibles [162, 163]. Adicionalmente, el hecho de que la intensidad de la corriente específica del par redox ( $A/A'$ ) disminuye con el incremento de la temperatura de síntesis de los materiales indica que la reacción  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  se da en menor grado y que el aporte de dicho par redox a la densidad energética total del material es menor en materiales sintetizados a altas temperaturas. La menor presencia de iones más reactivos con el electrolito como los  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{2+}$  en los materiales sintetizados a altas temperaturas favorece la estabilidad de química y energética de los electrodos durante el ciclado prolongado de carga y descarga.





**Figura 7.5.** Voltametría cíclicas de los materiales activos LMTO-650, LMTO-750, LMTO-850, LMTO-950 y LMTO-1050 realizadas en una ventana de potencial entre 4.6 – 2.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ mVs}^{-1}$ .

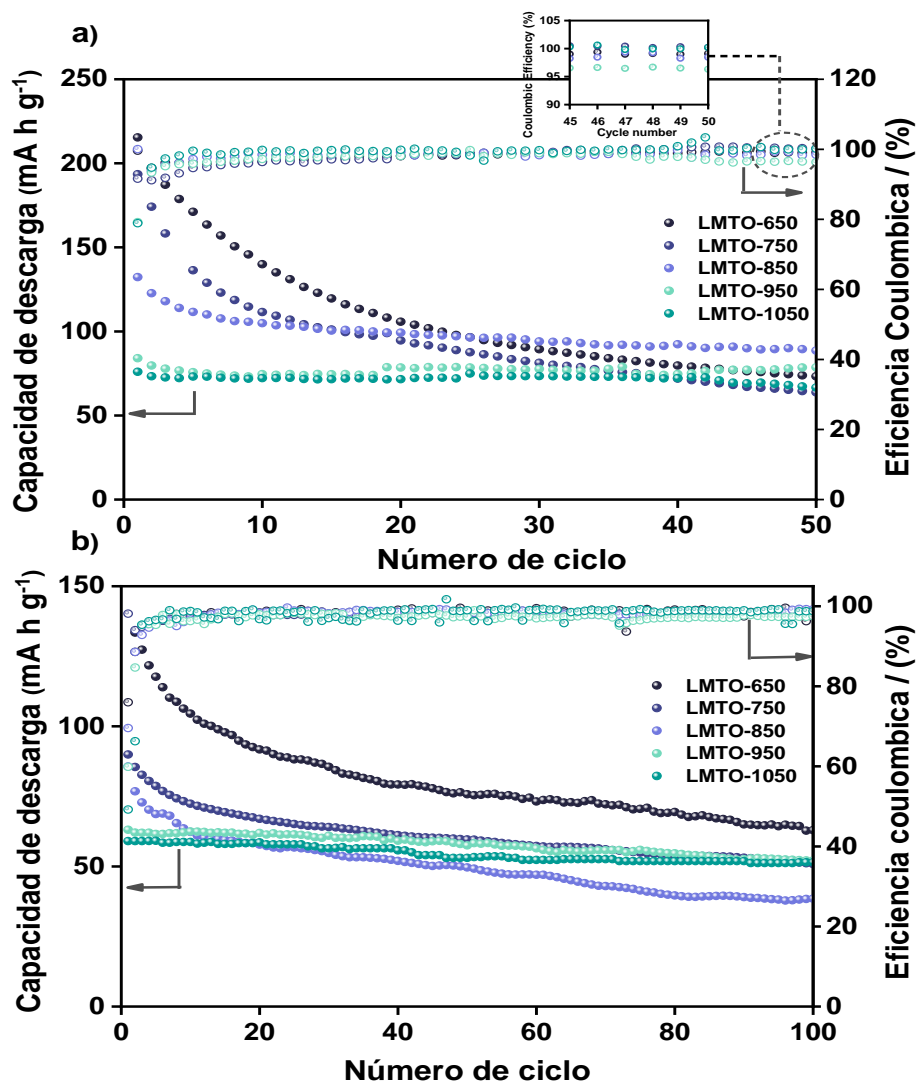
La Figura 7.6.a muestra la capacidad de descarga con el número de ciclos de los materiales de cátodo  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  sintetizado a las diferentes temperaturas. El ciclado se realizó en una ventana de potencial de 4.6 a 2.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  a 0.1C. Las muestras de espinela sintetizadas a 650 °C, 750 °C y 850 °C mostraron una pronunciada disminución de la capacidad de descarga durante los primeros 10 ciclos. Al ciclo 50, los materiales presentaron una retención de la capacidad inicial del 34 %, 33 % y 67 %, respectivamente a 0.1 C. Como fue mencionado previamente, materiales nanoparticulados tienen una actividad superficial más alta y, por ende, favorecen el detrimento de la capacidad específica con el número de ciclos debido a las transformaciones de fase irreversible en la superficie [164].



Adicionalmente, como se comentó anteriormente durante el análisis de los resultados de voltametría cíclica, los materiales sintetizados a bajas temperaturas tienen una mayor participación del par redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ , por lo cual son más propensos a sufrir el efecto Jahn-Teller y una mayor disolución del manganeso por reacciones con el electrolito. Todo ello redonda en una menor estabilidad y mayor pérdida de capacidad durante el ciclado prolongado. Sin embargo, se evidencia que estos materiales muestran una capacidad de descarga superior, alrededor de  $200 \text{ mAh g}^{-1}$ , debido a la mayor participación del par  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  en el proceso. Por otra parte, las muestras de espinela sintetizadas a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  muestran un aumento significativo en el rendimiento del ciclado, conservando el 95 y el 93 % de su capacidad específica inicial ( $83$  y  $76 \text{ mAh g}^{-1}$ ) a  $0.1 \text{ C}$ , respectivamente, al ciclo 50. Además, posterior al ciclo 20, los materiales de espinela LMTO-950 y LMTO-1050 muestran una eficiencia coulombica del 99%. Según lo informado por Liu y colaboradores [153], las partículas con morfología de octaedros truncados pueden suprimir eficazmente las interacciones interfaciales electrodo/electrolito cuando se cicla a potenciales más bajos,  $U < 3.0 \text{ V vs. Li|Li}^+$ , mostrando así, las mejores respuestas en cuanto a estabilidad en el ciclado. Sin embargo, cabe mencionar que la capacidad de descarga reportada en este estudio fue ligeramente menor en comparación con el material de espinela  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  que reportaron los autores [153].

Para evaluar la estabilidad a largos números de ciclos, las celdas se cargaron/descargaron a una velocidad de  $1\text{C}$  ( $308 \text{ mAh g}^{-1}$ ) en una ventana de potencial de  $4.6$  a  $2.0 \text{ V vs. Li|Li}^+$ , tal como se muestra en la Figura 7.6.b. Para los materiales sintetizados a  $950^\circ\text{C}$  y  $1050^\circ\text{C}$  se muestra que presentaron una retención de la capacidad del 85 y 88 %, respectivamente en el ciclo 100. No obstante, se aprecia una moderada capacidad específica de descarga inicial, de

60 y 59 mAh g<sup>-1</sup>. Las muestras de espinela sintetizadas a 650 °C, 750 °C y 850 ° nuevamente mostraron un bajo rendimiento con el aumento del número de ciclos. Los resultados, de capacidad de descarga inicial y retención de la capacidad a las dos velocidades de ciclado (0.1 C y 1C) se reportan en la Tabla 7.3.



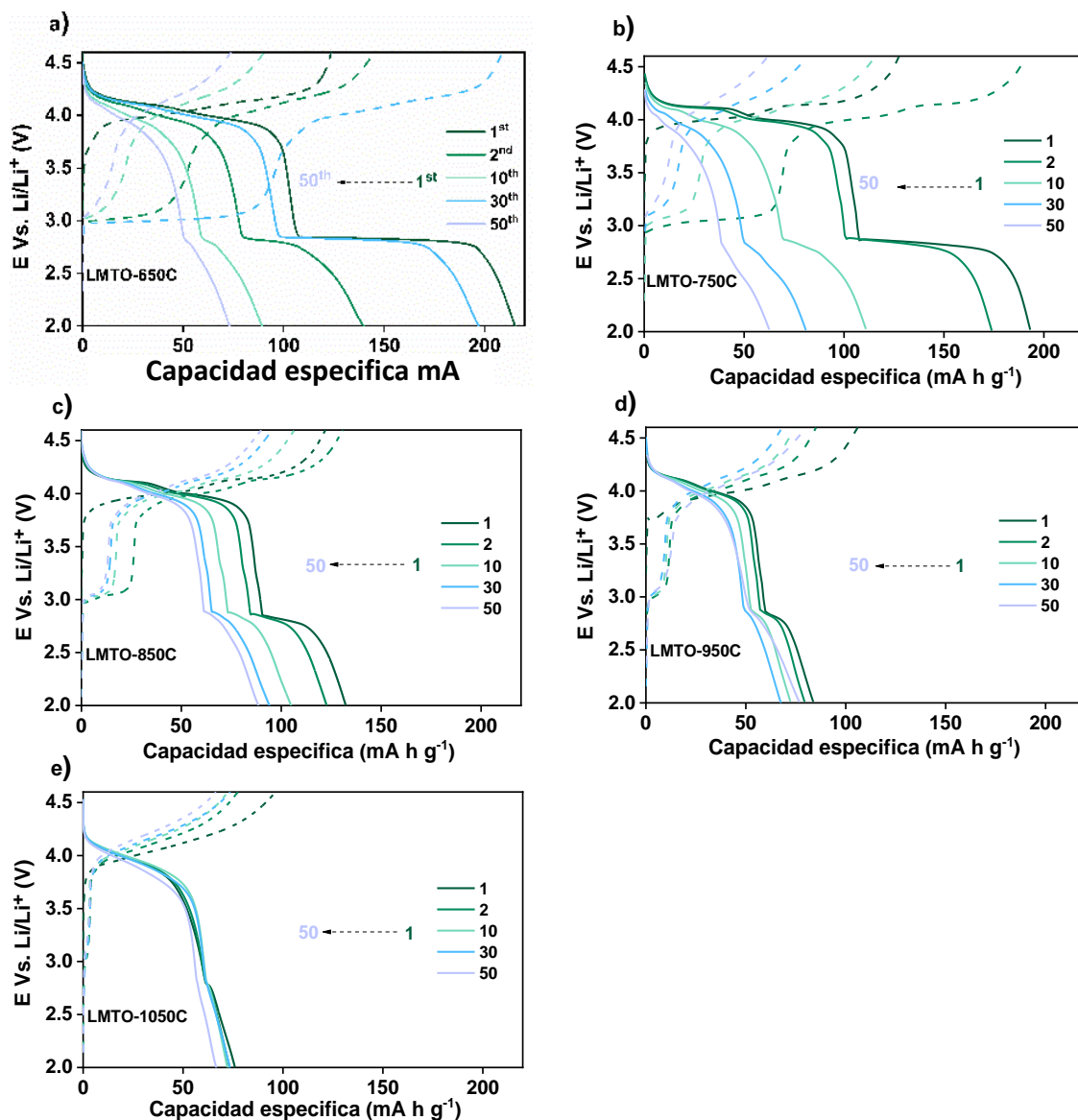
**Figura 7.6.** Capacidad de descarga específica de los materiales activos, LMTO-650, LMTO-750, LMTO-850, LMTO-950 y LMTO-1050. (a). velocidad de ciclado 0.1C (30.8 mA g<sup>-1</sup>) (b) velocidad de ciclado 1C (308 mA g<sup>-1</sup>), realizadas en una ventana de potencial entre 4.6 – 2.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>.

**Tabla 7.3.** Capacidad especifica inicial y retención de la capacidad de los materiales de cátodo ciclados a 0.1C y 1C.

<b>Materials</b>	<b>0.1C</b>		<b>1C</b>	
	Capacidad especifica inicial / mA h g <sup>-1</sup>	Capacidad de retención/ % Ciclo 50	Capacidad especifica inicial /mA h g <sup>-1</sup>	Capacidad de retención / % Ciclo 100
LMTO-650	215	34	156	40
LMTO-750	193	33	90	55
LMTO-850	132	67	70	58
LMTO-950	83	95	60	85
LMTO-1050	76	94	59	88

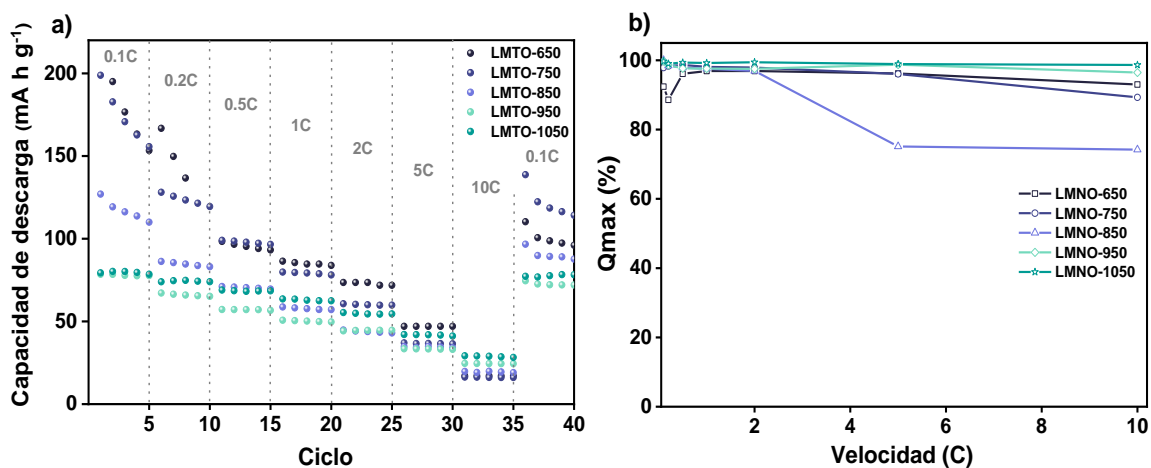
La Figura 7.7 muestra los perfiles galvanostáticos de carga/descarga correspondiente a los ciclos 1, 2, 10, 30 y 50 de las muestras de espinela sintetizadas a diferentes temperaturas. Los ensayos se realizaron a una densidad de corriente de 30.8 mA g<sup>-1</sup> (0.1C) en una ventana de potencial de 4.6 a 2.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>. Los cinco electrodos LMTO muestran tres mesetas en la región de barrido. En el rango de potencial entre 3.9 y 4.1 V vs. Li|Li<sup>+</sup> se pueden observar dos mesetas que indican los procesos de inserción/extracción de los iones de litio en LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Mn<sup>4+</sup>,<sup>3+</sup>) y λ-MnO<sub>2</sub> (Mn<sup>4+</sup>) y otro proceso redox a 2.8 V vs. Li|Li<sup>+</sup> referente a la transición Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> [165]. Lo anterior se correlaciona con resultados de las curvas de voltametría cíclica. Para las espinelas LMTO-650, LMTO-750 y LMTO-850, el proceso redox a 2.8 V vs. Li|Li<sup>+</sup> se desvanece gradualmente con el número de ciclo y la capacidad de descarga específica inicial se reduce alrededor del 50 % con respecto a la capacidad en el ciclo 50, lo que sugiere que el mecanismo de almacenamiento de Li<sup>+</sup> cambia gradualmente durante el ciclado, lo que puede estar relacionado con la transformación de fase irreversible en la celda unitaria, es decir, la distorsión de Jahn-Teller [83]. No obstante, para los electrodos LMTO-950 y LMTO-1050, el perfil de descarga a 2.8 V frente a Li|Li<sup>+</sup> no muestra un cambio

significativo con el aumento del número de ciclos, lo que sugiere una transición de fase reversible de espinela/sal de roca durante el ciclado [43].



**Figura 7.7.** Perfiles galvanostáticos de carga/descarga correspondiente a los ciclos 1, 2, 3, 10, 30 y 50 de los materiales activos. (a). LMTO-650, (b). LMTO-750, (c). LMTO-850, (d) LMTO-950 y (e). LMTO-1050. Realizados a una velocidad de ciclado de 0.1C (30.8 mA g<sup>-1</sup>) en una ventana de potencial entre 4.6 – 2.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>.

La Figura 7.8 se muestra el desempeño en la retención de la capacidad con la velocidad de descarga de las espinelas LMTO-650, LMTO-750, LMTO-850, LMTO-850 y LMTO-950. Para los ensayos las celdas se cargaron a una densidad de corriente constante de 0.1 C y luego se descargaron a varias velocidades de capacidad en un rango de potencial de 2.0 - 4.6 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ . Como puede verse, el mejor comportamiento se observó para los materiales activos sintetizados a 950°C y 1050°C, los cuales mostraron una alta retención de la capacidad cuando se incrementó la tasa de descarga. De igual manera, dichos materiales tienen una eficiencia coulombica notable, manteniendo > 96% de la carga a 10C (ver Figura 7.8b). Este resultado podría estar relacionado con el incremento en la distancia d-local, lo cual favorece la rápida difusión de los iones de litio dentro del material. Por otra parte, nuevamente se valida que áreas superficiales específicas muy altas no siempre exhiben el mejor rendimiento a altas velocidades de ciclado debido a las reacciones secundarias superficiales [6]. Este hallazgo es consistente con los resultados.

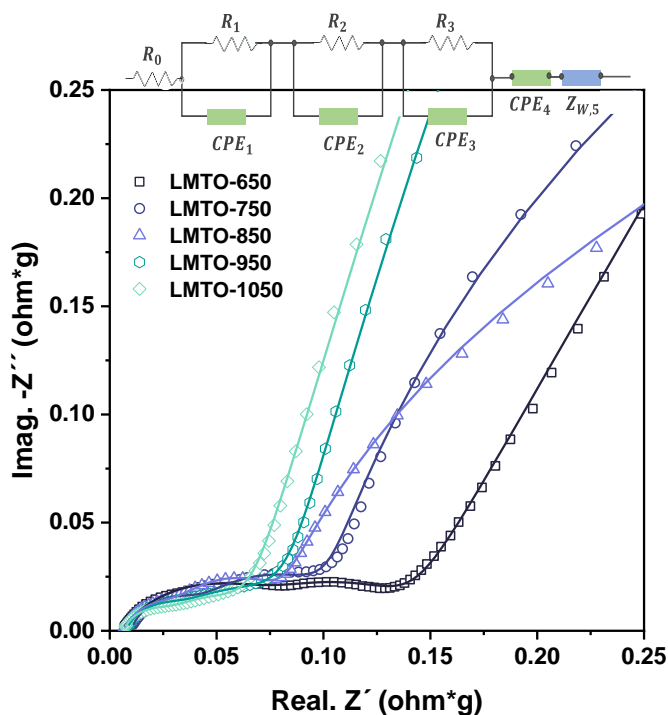


**Figura 7.8.** (a) Retención de la capacidad vs variación de la velocidad de descarga. (b).  $Q_{\text{max}}$  vs velocidad de descarga de los materiales activos ciclados en una ventana de potencial entre 4.6 – 2.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ .

Para comprender el comportamiento electroquímico de los materiales, se realizaron ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Las EIS se llevaron a cabo, después del ciclo 50 y en una condición de carga del 50 % en los cátodos de  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  sintetizados a diferentes temperaturas. Las baterías  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4|1.2 \text{ mol dm}^{-3}\text{LiPF}_6$  EC:DMC 1:2|Li metal se ciclaron en una ventana de potencial entre 4.6 y 2.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ . En la Figura 7.9 se muestran los diagramas de Nyquist de los electrodos, las unidades del eje “x” y “y” se normalizaron en  $\text{ohm} \cdot \text{masa activa}$ . En ellas, se puede evidenciar que los cinco materiales muestran un comportamiento similar, donde se observan cuatro procesos diferentes. Como es habitual, a altas frecuencias tenemos la resistencia ( $R_0$ ) que se asoció con la resistencia del electrolito. posteriormente se pueden observar tres bucles capacitivos. Inicialmente, dos semicírculos parcialmente acoplados a altas frecuencias y un círculo a frecuencias intermedias. A altas frecuencias, el primer proceso ( $R_1\text{CPE}_1$ ) suele estar relacionado con el interfaz cátodo | aluminio, y segundo proceso ( $R_2\text{CPE}_2$ ) a la transferencia de iones  $\text{Li}^+$  a través del SEI en la superficie del ánodo, en este caso Li metal [71]. El bucle a frecuencias intermedias ( $R_3\text{CPE}_3$ ) está relacionado con la resistencia de transferencia de carga ( $R_3$ ) en las partículas de material activo. Por último, los procesos a frecuencias más bajas ( $Z_{w5}$ ) se asociaron a la difusión e intercalación de iones  $\text{Li}^+$  en estado sólido a través de la estructura espinela. Estos procesos se ajustaron a un elemento de fase constante ( $\text{CPE}_4$ ) en serie con un elemento de Warburg de longitud finita ( $Z_{W,5}$ ) de acuerdo con los métodos propuestos con éxito por Schmidt y colaboradores para un material de cátodo tipo olivino [71] y utilizado por Xiong y colaboradores para un electrodo tipo capa [166].

Los datos del EIS experimental se ajustaron usando el modelo de circuito eléctrico equivalente (insertado en la Fig. 7.9). La Tabla 7.4 muestra los parámetros calculados a partir

del ajuste del circuito eléctrico equivalente, utilizando el software Gamry. El espectro de impedancia simulado es consistente con el espectro de impedancia obtenido experimentalmente, logrando una bondad de ajuste satisfactoria.



**Figura 7.9.** Gráficas de Nyquist de los espectros de impedancia para los materiales de cátodo sintetizados a diferentes temperaturas, LMTO |  $1.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 \text{ EC:DMC } 1.2$  | Li metálico, después del ciclo 50 a un estado de carga del 50% en una ventana de potencial de  $4.6 - 2.0 \text{ V vs. Li|Li}^+$ , Inserto se muestra el ajuste del circuito eléctrico equivalente del espectro,

Las capacitancias efectivas se calcularon según lo descrito por Hirschorn y colaboradores, ecuación 3.1 y 3.2 [74]. Donde, "Rs" es la resistencia en serie, "Rp" es resistencia en paralelo, Rl es la resistencia de la capa pasiva ( $R_1$  y  $R_2$ ), " $\alpha$ " es el factor exponencial y "Q" es la

pseudocapacitancia. Las constantes de tiempo “ $\tau$ ” son obtenidas a partir de los resultados experimentales de EIS, siendo el inverso de la frecuencia.

Ecuación 7.1

$$C_{ef} = \left[ Q \left( \frac{1}{R_S} + \frac{1}{R_P} \right)^{(\alpha-1)} \right]^{1/\alpha}$$

Ecuación 7.2

$$C_{ef,l} = Q \frac{1}{\alpha} R_l^{(1-\alpha)/\alpha}$$

Como se muestra, para el proceso de transferencia de carga ( $R_3CPE_3$ ) en las interfaces LMTO-950|Electrolito y LMTO-1050|Electrolito, las espinelas sintetizadas a  $T \geq 950^\circ\text{C}$  tiene los valores de resistencia más pequeños, lo que podría estar relacionado con conductividades electrónicas superiores debido a la presencia de la fase espinela con cationes desordenados ( $\text{Fd}\bar{3}m$ ) y la baja presencia de impurezas. Por el contrario, para los electrodos LMTO-650, LMTO-750 y LMTO-850 se obtienen valores de resistencia superiores al ciclo 50. El aumento distintivo en la resistencia a la transferencia de carga se puede atribuir a la aparición de la fase tetragonal en la interfaz de las partículas del material activo. De acuerdo con trabajos previos, la transformación de la estructura de fase cúbica a tetragonal con el ciclado acelerará el desvanecimiento de la capacidad [43], que es una de las razones del pobre desempeño cíclico de los materiales de espinela sintetizados a temperaturas  $T \leq 750^\circ\text{C}$ .



**Tabla 7.4.** Parámetros cinéticos calculados del ajuste EIS en el ciclo 50

<b>Parámetros</b>	<b>LMTO-650</b>	<b>LMTO-750</b>	<b>LMTO-850</b>	<b>LMTO-950</b>	<b>LMTO-1050</b>
$R_0$ (ohm g)	$9.29 \times 10^{-3}$	$9.86 \times 10^{-3}$	$9.77 \times 10^{-3}$	$8.62 \times 10^{-3}$	$8.01 \times 10^{-3}$
$R_1$ (ohm g)	$2.34 \times 10^{-2}$	$2.26 \times 10^{-2}$	$2.69 \times 10^{-2}$	$2.94 \times 10^{-2}$	$3.07 \times 10^{-3}$
$CPE_1$ eff ( $\mu F g^{-1}$ )	$1.93 \times 10^{+03}$	$1.80 \times 10^{+03}$	$1.03 \times 10^{+03}$	$1.45 \times 10^{+03}$	$1.92 \times 10^{+03}$
$\tau_1$ (s)	$4.51 \times 10^{-6}$	$4.07 \times 10^{-5}$	$2.77 \times 10^{-5}$	$4.26 \times 10^{-5}$	$5.87 \times 10^{-5}$
$R_2$ (Ohm g)	$7.01 \times 10^{-2}$	$6.21 \times 10^{-2}$	$7.38 \times 10^{-2}$	$7.14 \times 10^{-2}$	$5.86 \times 10^{-2}$
$CPE_2$ eff ( $\mu F g^{-1}$ )	$5.91 \times 10^{+04}$	$4.70 \times 10^{+04}$	$3.21 \times 10^{+04}$	$3.64 \times 10^{+04}$	$3.70 \times 10^{+04}$
$\tau_2$ (s)	$4.14 \times 10^{-4}$	$2.92 \times 10^{-3}$	$2.37 \times 10^{-3}$	$2.60 \times 10^{-3}$	$2.17 \times 10^{-3}$
$R_3$ (Ohm g)	$9.60 \times 10^{-1}$	$6.94 \times 10^{-1}$	$3.58 \times 10^{-1}$	$1.65 \times 10^{-1}$	$1.10 \times 10^{-1}$
$CPE_3$ eff ( $\mu F g^{-1}$ )	$8.14 \times 10^{+05}$	$5.32 \times 10^{+05}$	$3.63 \times 10^{+05}$	$3.27 \times 10^{+05}$	$6.34 \times 10^{+05}$
$\tau_3$ (s)	$7.81 \times 10^{-1}$	$3.69 \times 10^{-1}$	$1.30 \times 10^{-1}$	$5.40 \times 10^{-2}$	$6.95 \times 10^{-2}$
$CPE$ eff ( $\mu F g^{-1}$ )	$4.15 \times 10^{+06}$	$6.47 \times 10^{+06}$	$3.48 \times 10^{+06}$	$3.25 \times 10^{+06}$	$2.43 \times 10^{+06}$
$Z_{W,4}$	$1.75 \times 10^{-6}$	$1.61 \times 10^{-6}$	$2.33 \times 10^{-6}$	$2.44 \times 10^{-6}$	$2.45 \times 10^{-6}$
Goodness of fit	$6.79 \times 10^{-4}$	$3.63 \times 10^{-3}$	$2.10 \times 10^{-4}$	$3.02 \times 10^{-4}$	$4.04 \times 10^{-4}$

## 7.5. Conclusiones

Se obtuvo satisfactoriamente las espinelas  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  sintetizada a diferentes temperaturas mediante un sencillo método sol-gel. Se investigó el efecto de la temperatura de síntesis sobre la estructura y las propiedades electroquímicas de los materiales del cátodo. El análisis estructural revela que los materiales activos sintetizados a temperaturas superiores ( $950^\circ\text{C}$  y  $1050^\circ\text{C}$ ) presentan mayor estabilidad estructural y mayor espaciamiento interplanar (d-spacing), lo que permite una mejor difusión de los iones de litio, facilitando su intercalación.

Se observó una alta retención de la capacidad con el número de ciclos para las espinelas LMTO-950 y LMTO-1050 a  $308 \text{ mA g}^{-1}$  (1 C-rate), reteniendo el 85% y 88%, respectivamente de la capacidad inicial después del 100 ciclo en comparación con materiales activos sintetizados a temperaturas más bajas, los cuales retienen por debajo del 50% en la ventana de potencial 2.0 – 4.6 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ . La ciclabilidad mejorada de los cátodos LMTO-950 y LMTO-1050 se atribuyó a la alta estabilidad estructural que facilita una menor resistencia a la transferencia de carga y a parámetros de red superior los cuales favorecen la difusión del ion-Li en la red cristalina. No obstante, los valores de capacidad especifican son inferiores respecto a los materiales sintetizados a temperaturas inferiores.

Los materiales sintetizados a bajas temperaturas tienen una mayor participación del par redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ , por lo cual son más propensos a sufrir el efecto Jahn-Teller y una mayor disolución del manganeso por reacciones con el electrolito. Todo ello redundando en una menor estabilidad y mayor pérdida de capacidad durante el ciclado prolongado.

Con base en lo anterior, y teniendo como objetivo final, el desarrollo de materiales que presenten capacidades de descarga inicial superior y buena retención de la capacidad, es interesante optimizar el desempeño de la espinela LMTO-850, que tiene una capacidad de descarga inicial buena, aunque moderada retención de la capacidad. No obstante, tiene tamaños de partícula en rango nano y micrométrico, que tal como fue informado es fundamental para minimizar reacciones secundarias con el electrolito. Por ende, las nuevas estrategias implementadas serán a partir de la espinela sintetizada a  $T=850^{\circ}\text{C}$

**8. Desarrollo de la heteroestructura  
Espinela - Na:capa como cátodo de alto  
rendimiento en el ciclado para baterías de  
Ion-Li**

## **8. Capítulo**

Desarrollo de la heteroestructura Espinela - Na:capa como cátodo de alto rendimiento en el ciclado para baterías de Ion-Li

### **8.1. Resumen**

El material compuesto espinela-capas se sintetizó mediante el método de sol-gel. La relación composicional de Na<sup>+</sup> en la fase capa ( $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ ) fue  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.5$  y la relación estequiométrica para la fase espinela fue  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ . La inserción de Na<sup>+</sup> como catión dopante en la fase tipo capa se realizó con la finalidad de mejorar la velocidad de difusión del ion-litio. Es de esperar que al insertar un catión con mayor radio atómico la distancia inter-capas aumente, lo cual favorece la difusividad del ion Li<sup>+</sup> en la dirección 1D y con ello un aumento en la capacidad específica del material y rendimiento en los ciclos de carga y descarga. Las muestras se caracterizaron física y electroquímicamente mediante ensayos de DRX, Raman, TEM, SEM, XPS ensayos galvanostáticos y espectroscopia de impedancia electroquímica. La respuesta electroquímica mostró que el compuesto (Na=0.1), presentó una capacidad de descarga inicial de 168.5 mA h g<sup>-1</sup> a 0.1 C y una capacidad de descarga máxima de 128 mA h g<sup>-1</sup> a 1C en ciclo 8, manteniendo una buena estabilidad con el número de ciclos, reteniendo más del 90% y 85 % de la capacidad a dichas velocidades de descarga después de 100 ciclos.

### **8.2. Introducción**

Con la finalidad de mejorar el rendimiento en el ciclado e incrementar la capacidad de descarga a altas velocidades de ciclado de las baterías de Ion-Li, la modificación estructural a partir de la sustitución parcial de un elemento dopante [167, 168], como a su vez, la

generación nuevas heteroestructuras a partir de fases primarias (espinelas, capas, olivinas etc.) toma cada vez más interés en la comunidad científica [169, 170]. En este sentido, la incorporación del  $Ti^{4+}$  en la espinela  $LiMn_2O_4$  se ha realizado con la finalidad de mejorar la estabilidad del material, reduciendo los inconvenientes asociados al efecto Jahn-Teller que presenta la especie  $Mn^{3+}$  [57, 114]. Por otra parte, materiales tipo capa,  $Li[M_{1-x}Li_x]O_2$  ( $M = Ni, Co, Mn, etc.$ ) han sido propuestos como promisorios materiales de cátodo, debido a que reportan capacidades de descarga teóricas que superan los  $250 \text{ mA h g}^{-1}$  cuando se descarga de 4.8 V a 2.0 V vs.  $Li|Li^+$  [53, 54]. No obstante, sufren gran pérdida de la capacidad de forma irreversible, que oscila entre 40 y  $100 \text{ mA h g}^{-1}$  [171] y baja capacidad de descarga a altas velocidades [55]. Lo cual, se ha atribuido al proceso de migración de los iones metálicos (TM) a las posiciones del ion litio, lo que conlleva a una transformación de fase irreversible y la disolución de los iones de los metales de transición en el electrolito [172]

Razón por el cual, muchos investigadores han estudiado la formación de heteroestructuras tipo espinela-capas para resolver de forma efectiva los problemas mencionados con anterioridad. Deng y colaboradores, han confirmado que el material de cátodo compuesto espinela-capas, con contenido de cobalto adopta un excelente rendimiento de ciclo, comparado con fases puras tipo capa o espinela [173]. Por otra parte, Vu Ngoc, y colaboradores [168], diseñaron sistemas de heteroestructuras complejas, a partir del material compuesto espinela-capas recubierto con óxido (LMNO) modificado. Dicho, estudió mostró una respuesta sinérgica entre el recubrimiento y el dopaje de la espinela-capas, obteniendo una capacidad de la retención de 89% después de 100 ciclos. Con ello, mitigando la disolución del  $Mn^{2+}$  en el electrolito [168]

No obstante, hasta ahora, sigue siendo un gran desafío explotar un esquema simple y factible para construir material de cátodo estable y de alto rendimiento. En este sentido, un nuevo enfoque se presenta, a partir de la inserción de cationes electroquímicamente inactivos en la fase capa, tal como  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , etc, para restringir las transiciones de fase y estabilizar la estructura [172, 174, 175], Dong et al.[176] estudió la sustitución de ion-Na en la fase capa  $Li_{2-x}Na_xMnO_3$  ( $x = 0.00, 0.02, 0.05, 0.10, 0.15$  and  $0.20$ ) obtenida a partir de síntesis por estado sólido, en el cual, mostró mejoras significativas en la estabilidad de ciclado a velocidades lentas (C/30), debido a que la sustitución de ion-Na impide la pérdida de oxígeno estequiométrico y mejora el transporte de electrones en la capa SEI [176]. Choi Mansoo et al. [177] encontró que el dopaje de ion-Na en la capa  $Na_{0.6}Li_{0.6}[Mn_{0.72}Ni_{0.18}Co_{0.10}]O_2$  exhibían una respuesta en velocidad de ciclado mejor que el material sin dopaje  $Li_1[Mn_{0.72}Ni_{0.18}Co_{0.10}]O_2$ , debido a que la introducción del ion-Na permite agrandar la distancia interplanar de la red dando como resultado más espacio para la transferencia de iones de litio y con ello, una alta capacidad reversible [178]. Resultados similares fueron encontrados por Kazubi Chiba et al. [15] donde la presencia de ion-Na incrementó la distancia interplanar entre capas, observando que la longitud del eje C en la fase sin contenido de sodio ( $Li_{0.7}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ ) fue significativamente más corto que el material compuesto con  $Na_{0.7}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_2$  debido a las diferencias de radio iónico de  $Li^+$  ( $0.76 \text{ \AA}$ ) vs  $Na^+$  ( $1.02 \text{ \AA}$ ), mejorando así el rendimiento electroquímico del material activo, la estabilidad y la conductividad iónica [15]. Aunque este trabajo demostró la mejora de la capacidad del material mediante la incorporación de sodio en la fase capa, desafortunadamente los resultados no mostraron el efecto en la estabilidad en ciclado, limitando los ensayos a cortos números de ciclos.

De forma global, la información publicada sobre el desempeño electroquímico de materiales compuestos espinelas-capas de manganeso sin contenido de cobalto es limitada. Además, pocos trabajos informan el efecto de la modificación de Ti en la espinela y la sustitución parcial de litio por sodio en la fase capa, con el fin de obtener materiales activos con un desempeño superior en aspectos que incluyen la estabilidad, la conductividad iónica y conductividad electrónica. De esta manera, en este trabajo se abordará con detalle la inserción de iones sodio en el material activo espinela-capas  $0.5\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ - $0.5\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ . Esta metodología se plantea como una opción interesante para mejorar el desempeño electroquímico del material activo, debido a que la presencia de sodio crea un efecto tipo ancla, el cual permite estabilizar la estructura y favorecer los procesos de difusión de los iones de  $\text{Li}^+$ , posiblemente reduciendo los esfuerzos residuales durante el proceso de ciclado, sin un impacto apreciable en la densidad de energía. Además, la estrategia aborda un método de síntesis húmedo, el cual favorece un control en el tamaño de las partículas, obteniendo materiales activos de cátodo para baterías de ion-litio con mejoras en la capacidad en velocidad de ciclado y estabilidad a largos periodos de ciclado.

### **8.3. Metodología experimental**

#### 8.3.1. Síntesis de composito espinela-capas

Los reactivos utilizados para la síntesis de los materiales fueron grado analítico (ver reactivos listados en el numeral 5.3.1). El proceso de síntesis de los materiales compuestos procedió mediante 3 etapas:



I. En la primera etapa se realizó la síntesis de la fase tipo capa ( $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$   $x=0, 0.1, 0.2, 0.5$ ). Cabe mencionar que para el caso específico de la fase capa sin contenido de Na, ( $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ ), la relación estequiométrica contempló agregar 10% de Li en exceso para la fabricación del material.

En solvente EtOH:H<sub>2</sub>O, relación 50:50, se agregó cantidades estequiométricas de las sales de acetato de litio dihidratado  $[(\text{CH}_3\text{COO})\text{Li}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , acetato de sodio trihidratado  $[(\text{CH}_3\text{COONa})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ , acetato de manganeso tetrahidratado  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , y acetato de níquel tetrahidratado  $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , la anterior mezcla se rotuló como solución “A”. Cabe mencionar que cada sal se agregó de forma individual y en el orden listado. De forma subsecuente, isopropóxido de titanio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ), previamente disuelto en 5 mL de isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) se agregó a la solución “A”. Posteriormente a la solución “A” se agregó  $\text{NH}_4\text{OH}$  gota a gota y colocó en calentamiento a  $90^\circ\text{C}$  durante 15 min. De forma paralela, una solución “B”, con contenido estequiométrico de ácido oxálico dihidratado ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) fueron disueltos en 20 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $90^\circ\text{C}$ . Posteriormente, se añade solución “A” a solución “B” gota a gota con agitación continua. La agitación se mantuvo durante 3 h hasta obtener una suspensión homogénea y viscosa. La suspensión se insertó en una autoclave a  $120^\circ\text{C}$ , durante 48h en condiciones de vacío dinámico, hasta la formación de sólido.

II. En la etapa 2, síntesis de la fase tipo espinela ( $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ ), se procede de acuerdo con la metodología descrita en el numeral 5.3.1 “síntesis de la espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  ( $y=0.2$ )”, omitiendo el tratamiento térmico.

III. Finalmente, en la etapa 3, los sólidos obtenidos, (fase capa – fase espinela), se maceran en relación estequiométrica 50:50 y transfieren a un horno para el tratamiento térmico. Se programó el calentamiento a una velocidad de  $7^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , hasta llegar a  $850^{\circ}\text{C}$ , durante 12 h. El enfriamiento se realizó de manera lenta dentro del horno hasta llegar a  $450^{\circ}\text{C}$  y posteriormente un enfriamiento rápido hasta llegar a temperatura ambiente fuera del horno.

8.3.2. Nomenclatura – composición:  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2 \cdot 0.5 \text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  [ $X=0, 0.1, 0.2, 0.5$ ]

$\text{Na}_0 - 0.5 \text{Li}_1\text{Na}_0\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2 \cdot 0.5 \text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  (Li 10%)

$\text{Na}_{0.1} - 0.5 \text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2 \cdot 0.5 \text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$

$\text{Na}_{0.2} - 0.5 \text{Li}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2 \cdot 0.5 \text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$

$\text{Na}_{0.5} - 0.5 \text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2 \cdot 0.5 \text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$

8.3.3. Caracterización estructural y composicional

Las muestras fueron caracterizadas estructural y composicionalmente mediante ensayos de espectroscopia Raman, difracción de rayos X (DRX), Microscopio electrónico de barrido (SEM), Microscopio electrónico de transmisión (TEM) y espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Los ensayos de espectroscopia Raman se hicieron en un microscopio micro-Raman Horiba Jobin Yvon (Labram HR) Nikon (BX41), con una longitud de onda de láser de 632 nm, filtro 0.3D y objetivo 50X. Los ensayos de DRX se realizaron en difractorímetro Rigaku Miniflex 600, la Fuente de rayos X fue Cu ( $K\alpha_1/K\alpha_2$ ) = 1.54178 Å con un tamaño de paso de  $0.025^{\circ}$  y un escaneo  $2\theta$  entre  $10$  y  $70^{\circ}$ . Los análisis de identificación y cuantificación de las fases cristalinas se realizaron con el software High Score Plus con base de datos PDF-2. Se tomaron imágenes SEM con el equipo JEOL JSM 6490LV. Para las imágenes TEM se

utilizó el equipo FEI Tecnai F20 Super Twin TMP, con una fuente de emisión de campo y una cámara GATAN US 1000XP-P. El análisis se realizó con el software CrystBox. Los ensayos XPS se hicieron en equipo NAP-XPS Specs, Phiobos 150 1D-DLD, El sistema incorpora una fuente de rayos X monocromática de Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,7$  eV, 13 kV, 100 W). Los datos survey se recogieron a 90 eV (3 ciclos) y para los estudios de alta resolución 20 eV (20 ciclos).

#### 8.3.4. Caracterización electroquímica

#### 8.3.5. Preparación del electrodo de cátodo

Los electrodos de cátodo se prepararon a partir de una suspensión entre el material activo (espinela-cap) sintetizada previamente, material conductor (carbón super P<sup>®</sup>) y como aglutinante se utilizó fluoruro de polivinilideno (PVDF) en una relación 80:10:10, en N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente. La suspensión se dispersó en lámina de aluminio (colector de corriente) mediante la técnica de “Doctor Blade”. El material depositado se dejó secar en estufa de vacío a 90°C durante 12 horas. Los electrodos se cortaron en troqueladora, obteniendo un diámetro promedio de 12 mm.

##### 8.3.5.1. Ensamble de la celda

Las semiceldas se ensambló en una caja de guantes MBraun, en atmósfera controlada de argón. Los contenidos de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> siempre fue  $\leq 0.5$  ppm para ambos casos. El montaje para cada diseño se describe a continuación: Se empleó semiceldas “Swagelok”, con tres electrodos. Como electrodo de trabajo, el cátodo preparado en el numeral 4.2.3.1, el contra electrodo una lámina de litio (Sigma Aldrich, 99.9%) con espesor de 0.75 mm y 10 mm de

diámetro y como electrodo de referencia una pequeña fracción del litio metálico. Como separador se utilizó filtros de microfibras de vidrio (Whatman, grade GF/D). El electrolito utilizado consistió en solución 1.2 M de  $\text{LiPF}_6$  en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) con una relación en peso de 1:2.

### 8.3.5.2. Ensayos electroquímicos

Los experimentos de ciclabilidad se realizaron en potenciostato/galvanostato Arbin, MSTAT software versión Mits8, en un rango de voltaje de 2 – 4.9 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  a velocidades de 0.1C y 1C ( $1\text{C}=282 \text{ mA h g}^{-1}$ ). Los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), voltametría cíclica (VC) y capacidad en velocidad de ciclado (CR) se realizaron en equipo Solartron Analytical, CellTest System 1470E. Las mediciones de EIS se llevaron a cabo en el rango de frecuencia de 20 kHz a 5 mHz con una amplitud de la señal de 10 mV. La voltametría cíclica se realizó en el rango de 2 a 4.9 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  a varias velocidades de barrido (0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 y  $1.2 \text{ mVs}^{-1}$ ) y para el estudio de la capacidad en diferentes velocidades de ciclado, la celda se cargó a velocidad constante de 0.1C y luego se descargó a varias velocidades entre 0.1 y 10C.

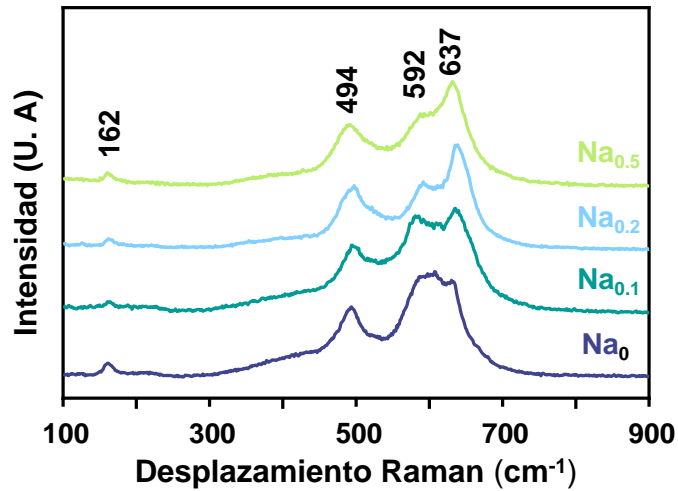
## 8.4. Resultados y discusión

### 8.4.1. Caracterización del composito espinela-capas: $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ - $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ ( $X=0, 0.1, 0.2, 0.5$ )

La Figura 8.1 muestra los espectros Raman de los materiales composito espinela-capas  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  -  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  ( $X=0, 0.1, 0.2, 0.5$ ). De acuerdo con las señales en el espectro Raman se evidencian 4 vibraciones claramente identificables para las muestras.

Sin embargo, los espectros Raman de las fases independientes  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  y  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  contienen bandas similares entre  $590 - 605 \text{ cm}^{-1}$  posiblemente debido a la similitud en los ambientes locales entre ambas estructuras para los metales de transición (MT) ( $\text{MT}^{4+}$  en octaedros de  $\text{MTO}_6$ ), es decir  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{MnO}_6$  y  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{TiO}_6$ , lo que conllevaría a la superposición de las señales [168].

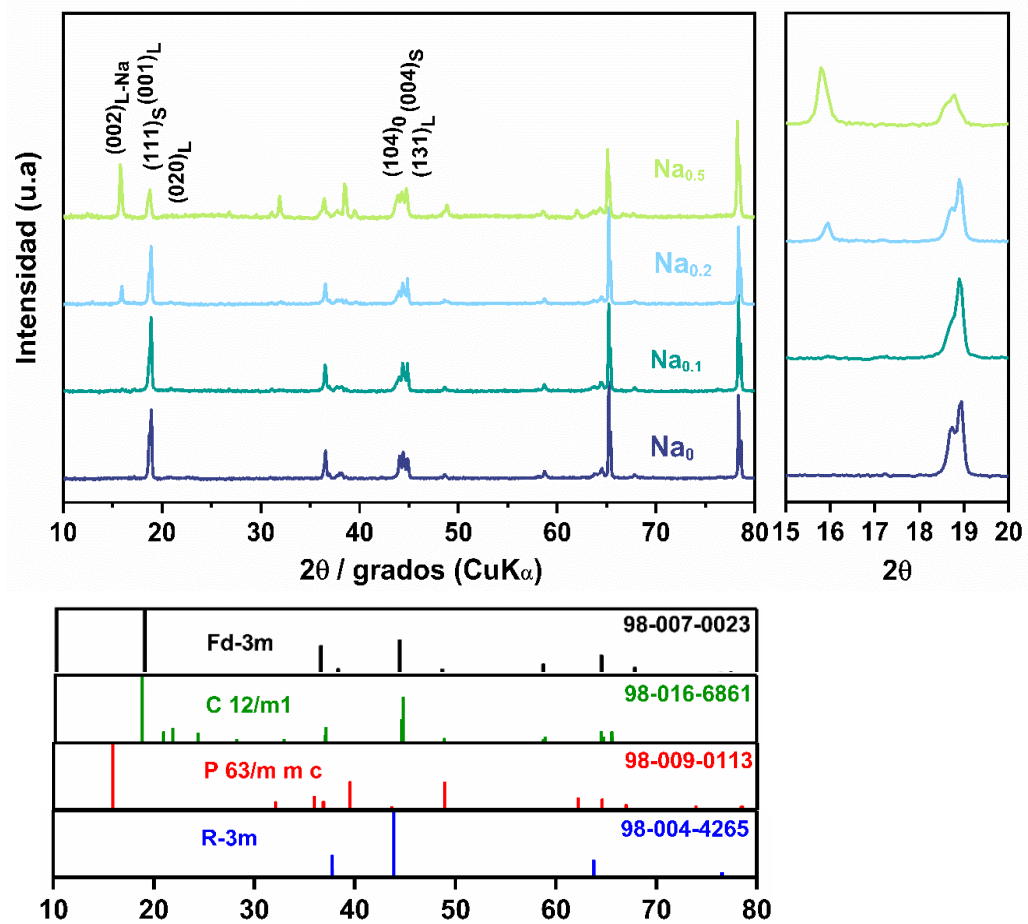
En este sentido, el ensanchamiento de la señal que aparece alrededor de  $592 \text{ cm}^{-1}$  puede estar relacionada con los modos vibracionales  $F_{2g}^{(3)}$  de la fase espinela (Fd-3m) y  $A_{1g}$  de la fase capa (R-3m) que debería aparecer  $\approx 602 \text{ cm}^{-1}$  de acuerdo con lo informado por Deng, P y colaboradores [173, 179, 180]. Además, se observa la señal intensa en  $\approx 637 \text{ cm}^{-1}$  asignada al modo vibracional  $A_{1g}$  de la fase espinela, grupo espacial Fd-3m [180]. [156] Por otra se ha reportado que en materiales compuestos tipo espinela-capas se puede evidenciar una banda fuerte entre  $493 - 494 \text{ cm}^{-1}$ , la cual está relacionada con el modo vibracional  $E_g$  de la estructura capa con grupo espacial R-3m [173, 179]. Finalmente, la banda débil que aparece a  $162 \text{ cm}^{-1}$  se asocia a la vibración de flexión simétrica correspondiente al enlace O-Li-O [79]. Dichas señales, se pueden observar claramente en todos los materiales activos, asignando satisfactoriamente las bandas más representativas de las fases espinela y capa.



**Figura 8.1.** Espectro Raman del material compuesto espinela – capa con contenido de Na ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.5$ ).

Los patrones de difracción de rayos X para los materiales compuestos espinela-capas:  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4 - \text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  ( $X=0, 0.1, 0.2, 0.5$ ) se muestran en la Figura 8.2. Inicialmente se puede observar que en todos los óxidos coexisten las fases cristalinas tipo espinela (ICSD 98-007-0023), estructura cúbica con grupo espacial a  $Fd\bar{3}m$  y la fase tipo capa (ICSD 98-016-6861), sistema cristalino monoclinico, con grupo espacial  $C2/m$  [181]. Por otra parte, cuando se incrementa el contenido de sodio estructuralmente se evidencia la formación de una nueva fase cristalina  $\text{Na}_{0.58}\text{Mn}_{0.667}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_{1.95}$  (ICSD 98-009-0113) con grupo espacial  $P63/mmc$  [182]. Adicionalmente a valores de  $2\theta$  de 43.8 y 63.7 se observan dos picos adicionales relacionados con la formación de impurezas de  $\text{Li}_{0.524}\text{Ni}_{1.47}\text{O}_2$  (ICSD 98-004-4265)[183]. La ampliación de la señal en el difractograma en el intervalo de  $2\theta$ : 15 - 20°, muestra la intensidad de las señales correspondiente a los planos  $(002)_{L-\text{Na}}$ ,  $(001)_L$  y  $(111)_s$  para los grupos espaciales  $P63/mmc$ ,  $C2/m$  y  $Fd\bar{3}m$ , respectivamente. En la Tabla 8.1

se muestra el refinamiento Rietveld para las muestras sintetizadas, en el cual se pueda observar que, en la fase tipo capa, con contenido de Na ( $X= 0.1, 0.2$  y  $0.5$ ), la distancia interplanar en el eje "C", para el grupo espacial  $C2/m$  incrementa respecto al compuesto que no presenta inserción de sodio. A su vez, las composiciones  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  -  $\text{Li}_1\text{Na}_0\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  y  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  -  $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  presentan una relación óptima en % de fase espinela ( $Fd\bar{3}m$ ):capa ( $C2/m$ ), en comparación con el compuesto  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  -  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ , en el cual hay un alto contenido de fase ( $P63/mmc$ ), la cual no es activa electroquímicamente. Además, para las muestras con relación de  $\text{Na} \leq 0.2$  se observan picos de difracción más delgados lo cual indica un mayor orden cristalográfico. Con base en el análisis Rietveld de los difractogramas se puede inferir que se propicia el ensanchamiento de los parámetros de red, principalmente el "c" en la fase capa, en los materiales compuestos con estequiometría  $\text{Na}_x$  ( $X \leq 0.2$ ). De igual manera, la aparición de la fase secundaria,  $\text{Na}_{0.58}\text{Mn}_{0.667}\text{Ni}_{0.333}\text{O}_{1.95}$  (ICSD 98-009-0113) indexada con grupo espacial  $P63/mmc$ , puede afectar negativamente la densidad energética del material ya que no es activa electroquímicamente.



**Figura 8.2.** Difracción de rayos X de materiales compósitos espinela-capa con contenido de Na ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.5$ ). Patrones teóricos de fases cristalinas. \* Los subíndices hacen relación a: L:capa; S:espinela y L-Na: capa con contenido de Na.



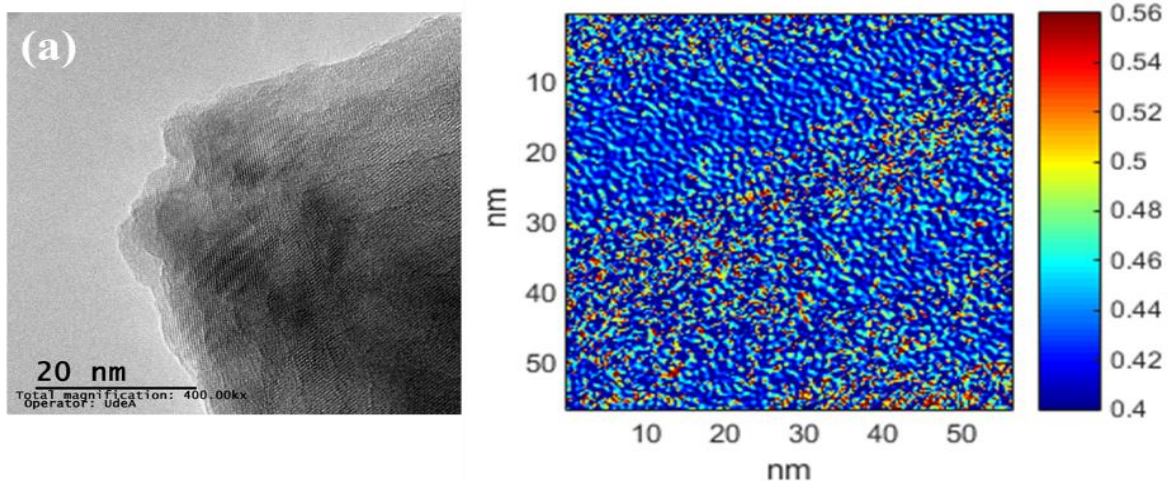
**Tabla 8.1.** Refinamiento patrones de DRX de materiales composito espinela-capo con contenido de Na (X=0, 0.1, 0.2, 0.5)

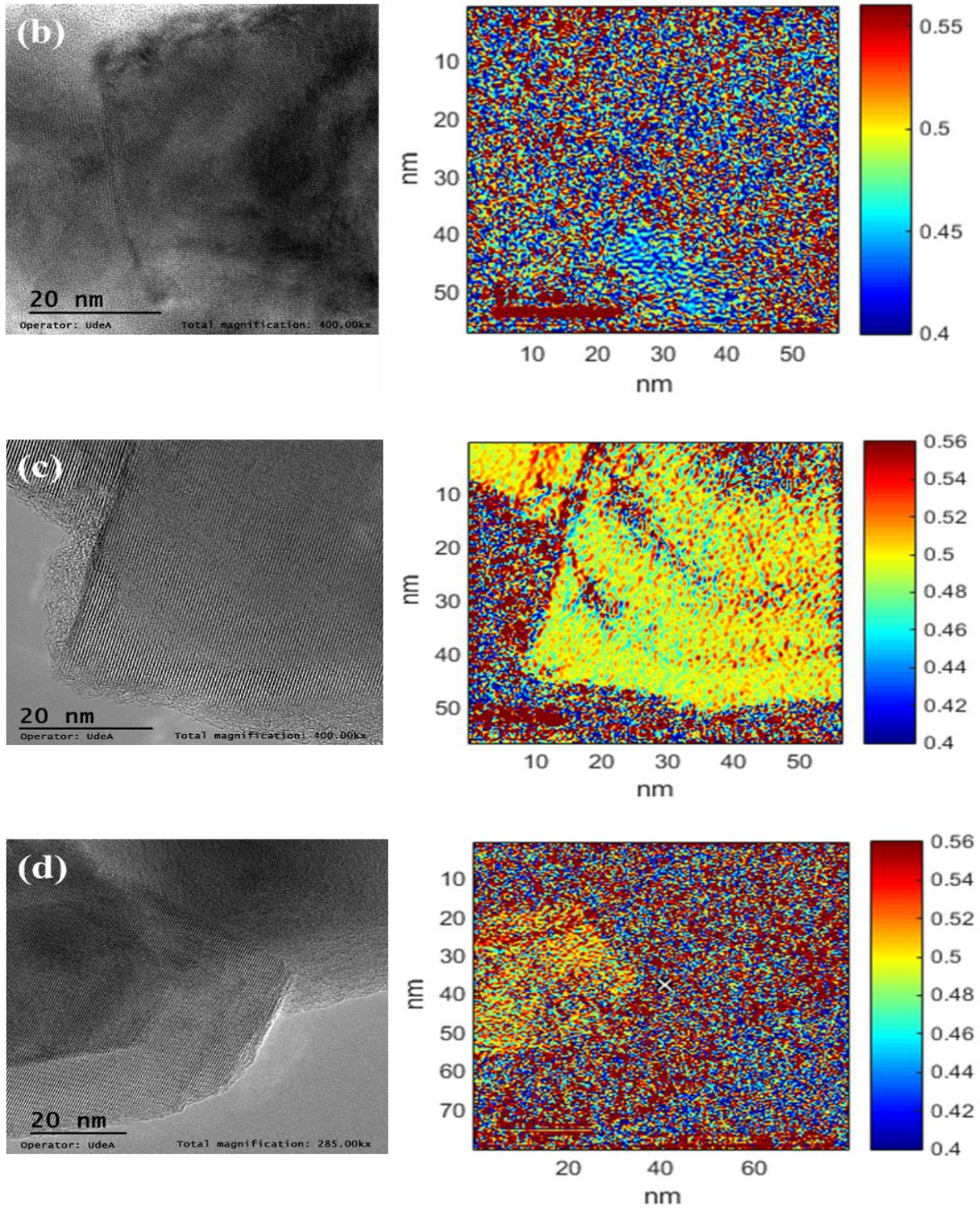
	Muestra	Na <sub>0</sub>	Na <sub>0.1</sub>	Na <sub>0.2</sub>	Na <sub>0.5</sub>
	% Fase	27	35	22	19.2
Grupo espacial			a=8.172 (2)	a=8.171 (2)	a=8.15 (2)
<i>y Fd<math>\bar{3}m</math></i>		a=8.168 (2)	b=8.172 (2)	b=8.171 (2)	b=8.15 (2)
Li <sub>1</sub> Mn <sub>1.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>	Parámetros de red	b=8.168 (2)	c=8.172 (2)	c=8.171 (2)	c=8.15 (2)
		c=8.168 (2)	Volumen (Å) =	Volumen (Å) =	Volumen (Å) =
		Volumen (Å) =	544.9 (2)	545.7 (2)	541.3 (2)
			545.7 (2)	545.65 (2)	541.3 (2)
	% Fase	26	11	13	15.2
Grupo espacial			a=2.91 (2)	a=2.912 (2)	a=2.91 (2)
R-3m		a=2.91 (2)	b=2.91 (2)	b=2.912 (2)	b=2.91 (2)
Li <sub>0.524</sub> Ni <sub>1.476</sub> O <sub>2</sub>	Parámetros de red	b=2.91 (2)	c=14.29 (3)	c=14.1 (2)	c=14.28 (3)
		c=14.21 (3)	Volumen (Å) =	Volumen (Å) =	Volumen (Å) =
		Volumen (Å) =	103.93 (3)	103.93 (2)	105.28 (3)
			103.93 (3)	103.93 (2)	105.28 (3)
	% Fase	45	49	51	33
Grupo espacial			a=4.97 (1)	a=4.929 (1)	a=4.93 (2)
C/2m		a=4.95 (1)	b=8.49 (1)	b=8.532 (2)	b=8.53 (2)
Li <sub>2</sub> Mn <sub>1</sub> O <sub>3</sub>	Parámetros de red	b=8.56 (1)	c=5.14 (2)	c=5.025 (2)	c=5.03 (2)
		c=4.99 (2)	Volumen (Å) =	Volumen (Å) =	Volumen (Å) =
		Volumen (Å) =	199.06 (3)	199.4 (2)	199.4 (3)
			203.017 (2)	199.4 (2)	199.4 (3)
	% Fase	0	4.0	10.0	28.3
Grupo espacial			a=2.88 (2)	a=2.862 (3)	a=2.862 (3)
P 63-mmc			b=2.888 (2)	b=2.862 (3)	b=2.862 (3)
Na <sub>0.58</sub> Mn <sub>0.667</sub> Ni <sub>0.33</sub> O <sub>1.95</sub>	Parámetros de red		c=11.15 (2)	c=11.21 (2)	c=11.21 (2)
			Volumen (Å) =	Volumen (Å) =	Volumen (Å) =
			80.41 (2)	79.55 (3)	79.53 (3)
			80.41 (2)	79.55 (3)	79.53 (3)
	% Fase	2.0	1.0	4.0	4.3
Impurezas Mn-Ni--O					

Los ensayos TEM de los materiales composito espinela-capo permitieron calcular los espacios interplanares y con ello verificar la estructura cristalina de las heteroestructuras. Se usó el software CrysTBox para definir los planos cristalinos y medir la distancia interplanar, obteniendo una relación de la variación en el espacio *d* local en cada muestra. En la Figura 8.3 se muestran las imágenes TEM y el vector local de distancia interplanar obtenido de

imágenes TEM de alta resolución de los materiales activos con composición,  $\text{Na}_0$ ,  $\text{Na}_{0.1}$ ,  $\text{Na}_{0.2}$ ,  $\text{Na}_{0.5}$ .

De la transformada de Fourier de la Figura 8.3.a, para el material  $\text{Na}_0$ , se calculó la distancia interplanar para los planos  $(020)_L$  y  $(110)_L$  de la fase capa con valores de 0.421 y 0.408 nm, respectivamente y para el plano  $(111)_S$  de la fase espinela fue 0.472 nm. El compuesto  $\text{Na}_{0.1}$ , (Figura 8.3.b) relacionó los planos  $(111)_S$ ,  $(001)_L$  y  $(020)_L$ , con distancias interplanares de 0.481, 0.472 y 0.426 nm, respectivamente. Para el caso de los materiales con alto contenido de sodio,  $\text{Na}_{0.2}$  y  $\text{Na}_{0.5}$  (Figura 8.3.c y 8.3.d), a partir de las transformadas de Fourier se calculó la distancia del plano  $(002)$ , de la fase  $P63/mmc$ , encontrando valores de 0.557 y 0.560 nm, respectivamente. Para el caso puntual del material activo  $\text{Na}_{0.2}$  la fase  $(111)_S$  presentó un valor de  $d=0.473$  nm. Con base en lo anterior, se logró determinar los valores de las distancias interplanares de las fases tipo espinela y capa, valores que fueron similares con respecto a los reportados en las bases de datos para dichas estructuras [58, 62] . Se logra discernir un leve aumento en la distancia de los planos  $(111)_S$  y  $(020)_L$  en la estructura del material activo  $\text{Na}_{0.1}$ .



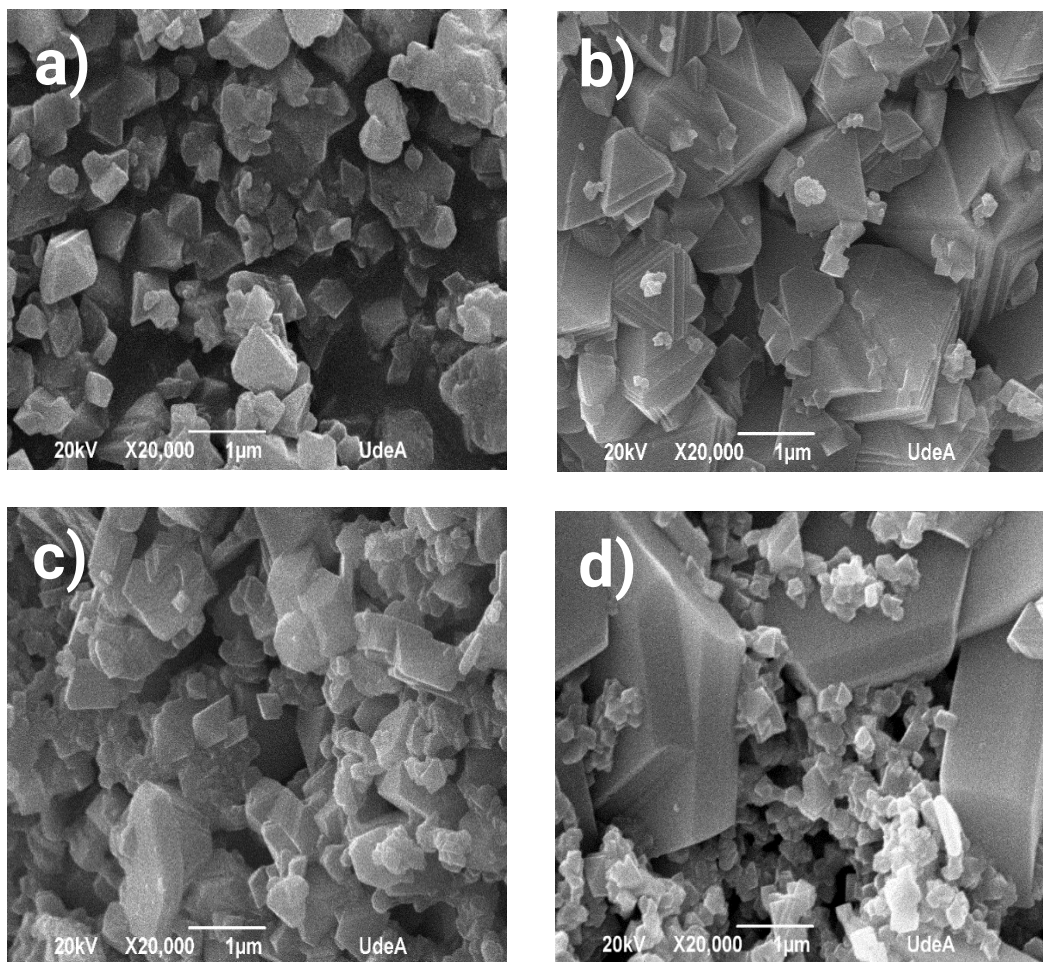


**Figura 8.3.** imágenes TEM y vector local de distancia interplanar obtenido de imágenes TEM de alta resolución en el recuadro a la derecha (escala de colores en nm). (a)  $\text{Na}_0$ , (b)  $\text{Na}_{0.1}$ , (c)  $\text{Na}_{0.2}$ , (d)  $\text{Na}_{0.5}$ .

A partir de las imágenes obtenidas del vector local de distancia interplanar  $d$ , hecho para cada muestra en el rango de 0.4 a 0.56 nm, se puede observar cómo es la contribución de los planos encontrados en cada fase. Para la muestra sin contenido de Na ( $\text{Na}_0$ ), hay un dominio de los planos  $(020)_L$  y  $(110)_L$ , con valores de distancia interplanar alrededor de 0.40 - 0.43 nm. En la estructura  $\text{Na}_{0.1}$ , se evidencia, una distribución heterogénea respecto a las distancias locales para los planos  $(020)_L$ ,  $(111)_S$  y  $(002)_{L-\text{Na}}$ . Finalmente, para las muestras con mayor contenido de Na ( $\text{Na}_{0.2}$ ,  $\text{Na}_{0.5}$ ) se observa un efecto significativo en los planos  $(111)_S$ ,  $(001)_L$  y  $(002)_{L-\text{Na}}$  con valores de distancia interplanar superiores a 0.5 nm. Los resultados encontrados, a partir de los ensayos TEM se correlacionan con el análisis de los porcentajes de fases calculado a partir de los ensayos de DRX.

En las Figuras 8.4.a, 8.4.b, 8.4.c y 8.4.d se muestran las imágenes SEM obtenidas de los óxidos con composición de sodio,  $\text{Na}_0$ ,  $\text{Na}_{0.1}$ ,  $\text{Na}_{0.2}$  y  $\text{Na}_{0.5}$ , respectivamente. El compuesto espinela-capas sin contenido de sodio, exhibe una morfología regular de tipo octaédrica. A medida que se incrementa el contenido de sodio, se evidencia polimorfismo, en el cual hay una mezcla de partículas octaédricas y laminas distribuidas de forma aleatoria, así como también mayor polidispersidad del tamaño de las partículas. Para el caso de muestras con alto contenido de Na ( $\text{Na}=0.5$ ). Las láminas con apariencia hexagonal alcanzan tamaños del orden micrométrico. Un alto contenido de Na, favorece la formación de partículas con tamaños  $> 3 \mu\text{m}$  [184].

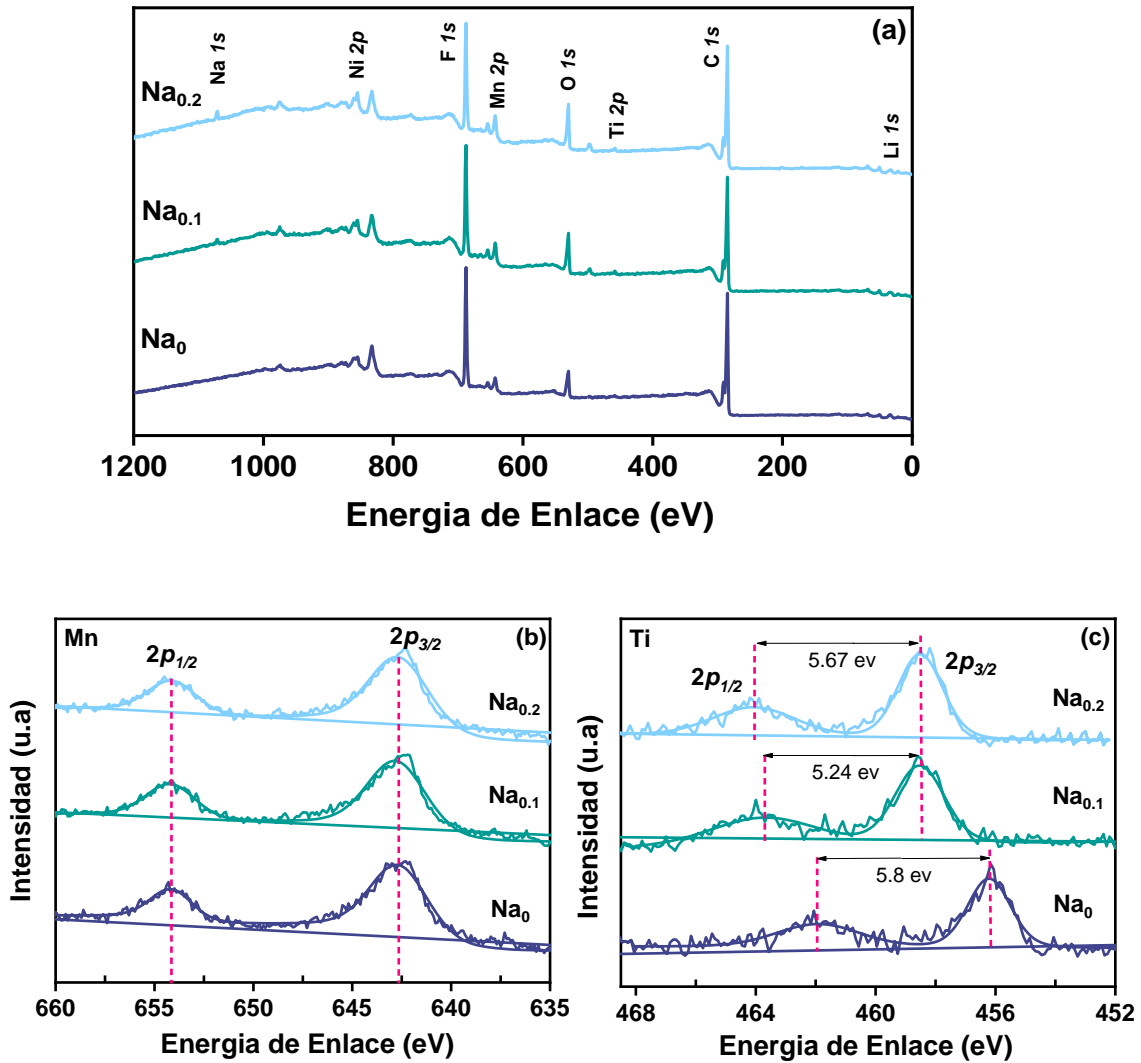


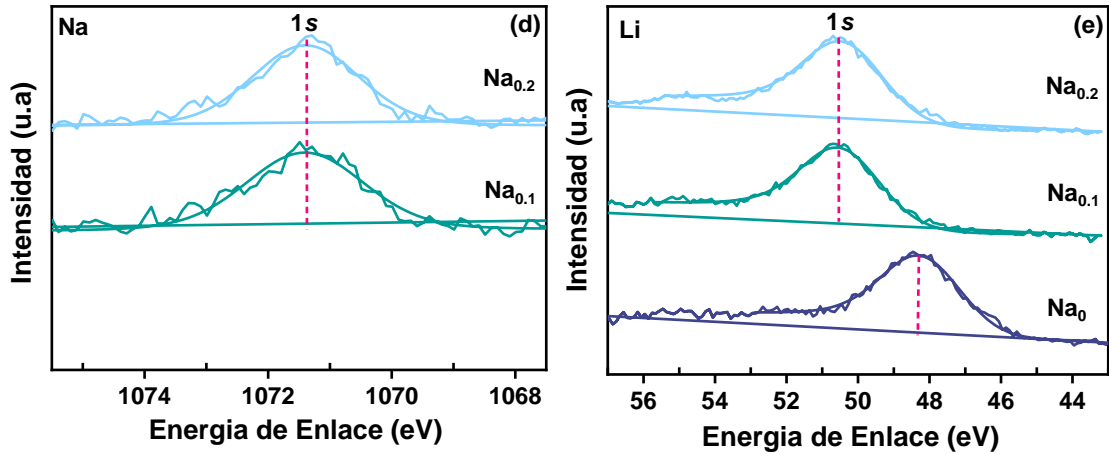


**Figura 8.4.** Imágenes SEM del material activo. (a)  $\text{Na}_0$ , (b)  $\text{Na}_{0.1}$ , (c)  $\text{Na}_{0.2}$ , (d)  $\text{Na}_{0.5}$ .

Con el objetivo de evaluar el estado de valencia de los cationes presentes en los materiales compuestos  $\text{Na}_0$ ,  $\text{Na}_{0.1}$  y  $\text{Na}_{0.2}$ , se realizó ensayos de XPS. En la Figura 8.5.a se muestra el espectro “Survey” para los materiales activos. En todos los casos se evidencia la señal del Mn 2p, Ti 2p, Ni 2p, Li 1s y para el caso específico de las heteroestructuras con contenido de Na, la señal correspondiente al orbital Na 1s. En la Figura 8.5.b, se relaciona la deconvolución del espectro de alta resolución para el manganeso en el orbital 2p. Al realizar el ajuste de las energías de enlace en todos los materiales se encuentran dos señales, las cuales son asignadas para el Mn  $2p_{3/2}$  ubicada a 642 eV y para el Mn  $2p_{1/2}$  ubicado a 654 eV.

Generalmente, las energías de enlace para el  $Mn^{+3}$  y  $Mn^{+4}$ , se ubican en las posiciones 641.6 y 642.6 eV, por lo cual, el resultado da cuenta que en todos los materiales estarían coexistiendo ambos estados de oxidación [168, 185].





**Figura 8.5.** Espectro XPS para los materiales activos  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2 - \text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  ( $X=0, 0.1, 0.2$ ). (a). Espectro de XPS de toda la región. (b). XPS de alta resolución para la señal de Mn en la región del pico Mn  $2p$ . (c). XPS de alta resolución para la señal de Ti en la región del pico Ti  $2p$ . (d). XPS de alta resolución para la señal de Na en la región del pico Na  $1s$ . (e). (c). XPS de alta resolución para la señal de Li en la región del pico Li  $1s$ .

La Figura 8.5.c, muestra el espectro XPS de alta resolución en la región del pico  $\text{Ti}_{2p}$ . De manera similar al manganeso, este pico exhibe un doblete,  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  y  $\text{Ti } 2p_{1/2}$ . Para las muestras  $\text{Na}_{0.1}$  y  $\text{Na}_{0.2}$  el doblete,  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  y  $\text{Ti } 2p_{1/2}$ , están localizados alrededor de 458 y 464 eV, respectivamente, indicando la presencia de  $\text{Ti}^{4+}$  superficial [89, 186]. Para el caso del material compuesto  $\text{Na}_0$  se observan, las dos energías de enlace correspondiente al  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  y  $\text{Ti } 2p_{1/2}$  en 456.8 y 462 eV, respectivamente. Lo anterior, coincide adecuadamente con el estado de oxidación de titanio de 3+ ( $\text{Ti}^{3+}$ ) superficial (Biesinger et al., 2010). De acuerdo con lo anterior, es posible que el titanio en estado de oxidación  $\text{Ti}^{3+}$ , se encuentre mayoritariamente en la superficie de la partícula y trazas de  $\text{Ti}^{4+}$  posiblemente coexista en el “bulk” del material. Lo anterior teniendo en cuenta que la técnica de XPS es superficial y

solo da cuenta de las primeras capas atómicas de las partículas, a diferencia del DRX que da información promedio de todas las partículas. Por otra parte, de acuerdo con Yi. T y colaboradores [89] se podría inferir que la presencia de  $Ti^{3+}$  puede sustituir los iones de manganeso y litio en los espacios 16d [100]. Aunque este resultado difiere de reportes realizado por Wang y colaboradores [187] donde el titanio se inserta como  $Ti^{4+}$  en los espacios octaédricos, sustituyendo los cationes de  $Mn^{4+}$  en las posiciones 16d [187, 188]. De forma subsecuente, se pudo caracterizar a partir de los espectros XPS de alta resolución la presencia de sodio en los materiales compuestos  $Na_{0.1}$  y  $Na_{0.2}$  a partir del singlete localizado en la región de 1071 eV, correspondiente al orbital 1s (ver Figura 8.5.c). Además, se observa un incremento de la intensidad de la señal con el aumento del contenido de Na. Para el caso del Li, en la Figura 8.5.d, se muestra la deconvolución del espectro XPS de alta resolución. Se localiza una señal, asignada para el Li 1s ubicada a 50.7 eV en las muestras  $Na_{0.1}$  y  $Na_{0.2}$  y para la muestra  $Na_0$  se observa un leve desplazamiento (48.5 eV), posiblemente por la sustitución de Ti en los sitios espaciales octaédricos.

#### 8.4.2. Evaluación de la respuesta electroquímica del composito espinela-capacitor:

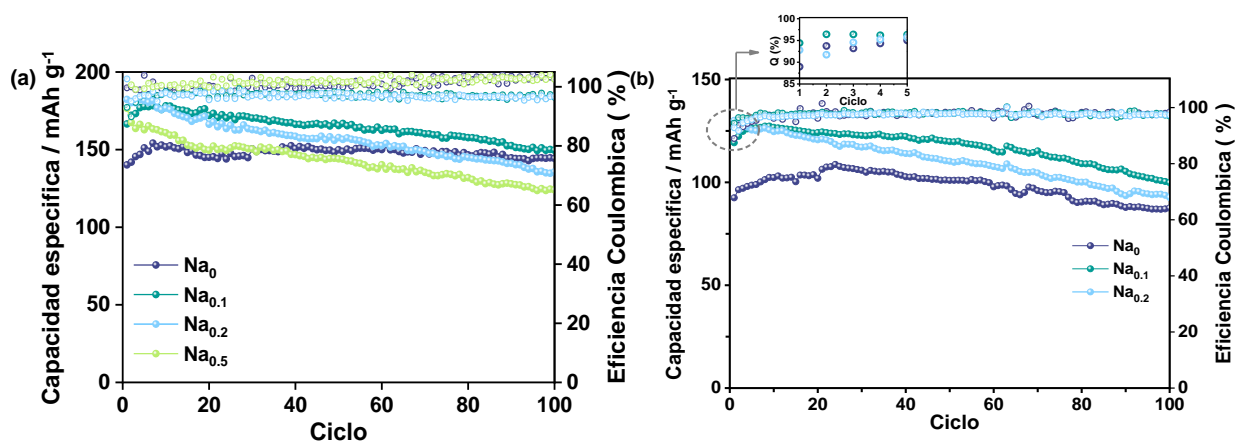


En capítulos anteriores (5) se evaluó la respuesta electroquímica de la fase limite espinela  $LiMn_{1.8}Ti_{0.2}O_4$  como cátodo en baterías de ion-Li, y si bien se encontró que la presencia de Ti permitió que el cátodo maximizará su carga en la ventana de potencial 4.6 y 2.0 V vs.  $Li|Li^+$  ( $215 \text{ mA h g}^{-1}$ ) a  $30.8 \text{ mA g}^{-1}$ , no obstante, los problemas de estabilidad durante el ciclado prolongado fueron evidentes, mostrando una retención en la capacidad de descarga inicial del 34% al ciclo 50. Por ende, en este apartado es interesante investigar el efecto de la



formación de las heteroestructuras espinela-capas con Li 10% ( $\text{Na}_0$ ) y sustituidas con Na ( $\text{Na}_{0.1}$ ,  $\text{Na}_{0.2}$  y  $\text{Na}_{0.5}$ ), en el desempeño electroquímico de los materiales compuestos. Los materiales fueron ciclados a 0.1C durante 100 ciclos en el rango potencial de 2.0 a 4.9 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ . En la Figura 8.6.a se muestra la capacidad de descarga de los primeros 100 ciclos realizados a 0.1C. Se observó buena estabilidad en el material activo con bajo contenido de Na y el compuesto sin modificar. Los materiales activos  $\text{Na}_0$  y  $\text{Na}_{0.1}$  presentaron una capacidad inicial de 140 y 168.5 mA h g<sup>-1</sup>, respectivamente, con retención del 98.0% y el 99.0% de la capacidad inicial en el ciclo 50, respectivamente y del 95.1% y el 93% de la capacidad inicial en el ciclo 100, respectivamente. En contraste con las heteroestructuras espinela-capas  $\text{Na}_{0.2}$  y  $\text{Na}_{0.5}$  que si bien presentaron una mayor capacidad de descarga inicial de 182 y 177 mA h g<sup>-1</sup>, respectivamente, ellos retuvieron solo el 74% y 70% de la capacidad inicial en el ciclo 100. Se infiere que, una pequeña cantidad de dopaje de ion-Na en la heteroestructura  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4 - \text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  logra aumentar la capacidad de almacenamiento energético y adicionalmente estabilizar la estructura durante el ciclado prolongado (100 ciclos), debido que alivia los cambios en la red cristalina durante la intercalación del Li [189], cabe mencionar que, a número de ciclos superiores (100 ciclos) inicia a observarse un leve deterioro de la retención de la capacidad. De igual forma, hay un efecto favorable en el material compuesto sin contenido de Na, (Li exceso en la capa), ya que podríamos inferir que al aumentar la cantidad de iones Li disponible en los procesos de intercalación, compensamos la pérdida del ion producto de la formación de la CEI, de igual manera se podría estar formando una capa estable que favorece la retención de la capacidad con el ciclado [173]. De forma general, la formación de las heteroestructuras espinela-capas, específicamente las composiciones  $\text{Na}_0$  y  $\text{Na}_{0.1}$  permitieron mejorar la retención de la

capacidad con el número de ciclos, reteniendo el 98.0% y el 99.0% de la capacidad inicial en el ciclo 50 en comparación con la espinela pura  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  que solo retuvo el 34% de la capacidad inicial al mismo ciclo (50).



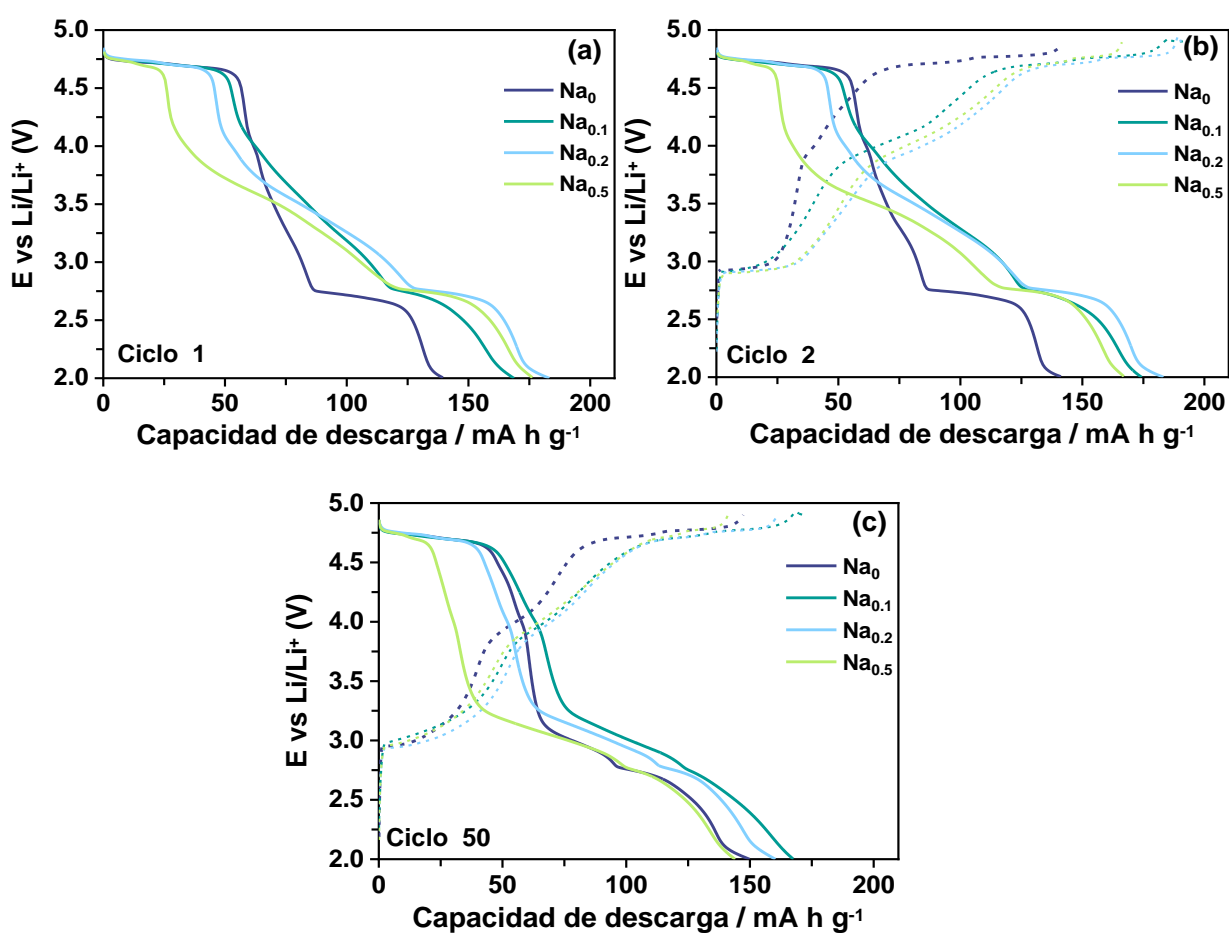
**Figura 8.6.** Capacidad específica de descarga de los materiales activos. (a). Ciclado a  $28.2 \text{ mA g}^{-1}$  (0.1 C-rate), (b) Ciclado a  $282 \text{ mA g}^{-1}$  (1 C-rate) entre 4.9 y 2 V E vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+/\text{V}$ .

Con base en lo anterior, los materiales con las composiciones  $\text{Na}_0$ ,  $\text{Na}_{0.1}$ ,  $\text{Na}_{0.2}$  fueron cicladas a una mayor velocidad de descarga de 1C, en el rango de 2.0 a 4.9 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  y se observó cómo fue el comportamiento en el rendimiento del ciclado (ver Figura 8.6.b). Los materiales presentaron una tendencia similar, cuando fueron ciclados a una velocidad de 0.1C y 1C donde se evidenció que el material compuesto  $\text{Na}_{0.1}$ , presentó una capacidad de descarga superior respecto a los otros materiales, llegando alcanzar una capacidad máxima de  $128 \text{ mA h g}^{-1}$  en el ciclo 8. Para el caso del compuesto, sin contenido de ion-Na, las capacidades fueron inferiores ( $92 \text{ mA h g}^{-1}$ ) respecto a los materiales con moderado contenido de sodio, sin embargo, presenta buena estabilidad con el número de ciclos. Es decir, que pequeñas fracciones de sodio como catión ancla incrementa la capacidad de descarga, mejorando los procesos de inserción y desinserción del litio durante los ciclos iniciales, lo cual podría ir en

correlación con la mejora de la difusión de iones de litio en la estructura [174, 177].

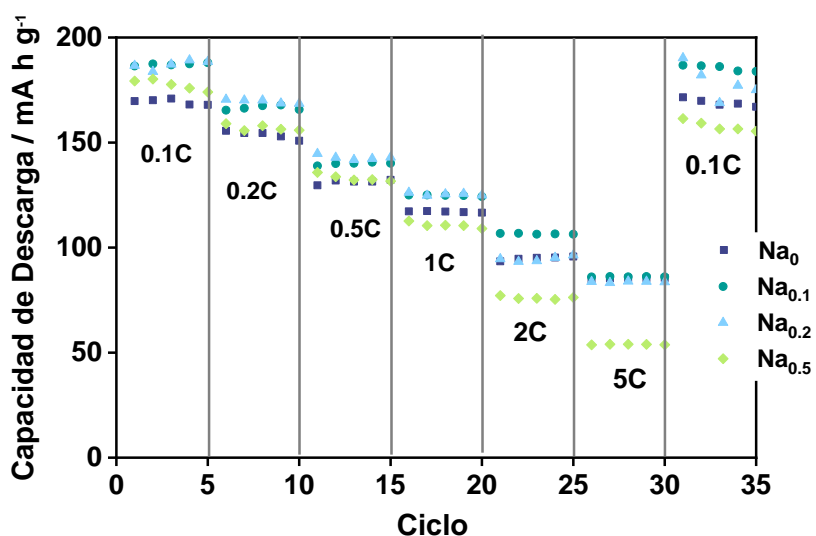
La Figura 8.7 muestra los perfiles de descarga galvanostático del ciclo 1 y los perfiles de carga/descarga del ciclo 2 y 50 de los materiales compuestos  $\text{Na}_0$ ,  $\text{Na}_{0.1}$ ,  $\text{Na}_{0.2}$  y  $\text{Na}_{0.5}$ , realizados a corriente constante de  $28.2 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.1\text{C}$ ) entre  $4.9 - 2.0 \text{ V E vs. Li|Li}^+/\text{V}$ . En el perfil de carga/descarga en el ciclo 2, todos los materiales muestran dos mesetas aproximadamente  $4.7 \text{ V}$  y  $4.0 \text{ V}$  respecto a  $\text{Li|Li}^+$ , asociadas con los potenciales de oxidación/reducción de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  y  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , respectivamente [190, 191]. La pequeña meseta en el rango de voltaje de  $3.8 - 3.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$  da cuenta de los procesos de intercalación de los iones  $\text{Li}$ , principalmente en la estructura tipo capa  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ , ya que, en este rango de voltaje la espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  es casi inactiva [192]. Finalmente, se evidencia alrededor de  $2.8\text{V vs. Li/Li}^+$ , el proceso de oxidoreducción  $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}$  en la espinela [43]. Como se observa en la Figura 8.7.a, la espinela-capas  $\text{Na}_{0.2}$  exhibió mayor capacidad de descarga ( $182 \text{ mA h g}^{-1}$ ) en el ciclo 1, no obstante, presenta una disminución significativa de la capacidad de descarga al ciclo 50 ( $160 \text{ mA h g}^{-1}$ ). En contraste con los materiales activos  $\text{Na}_0$  y  $\text{Na}_{0.1}$ , que presentaron una capacidad de descarga inicial de  $140$  y  $168.5 \text{ mA h g}^{-1}$  (Figura 8.7a), y al ciclo 50 mantienen una buena retención de la capacidad de descarga respecto al valor inicial, tal como se evidencia en la Figura 4.7c. Para el caso puntual del compuesto  $\text{Na}_{0.1}$ , este presenta una capacidad de descarga superior frente a los demás materiales de estudio en el ciclo 50 ( $167 \text{ mA h g}^{-1}$ ). Este resultado, va en correlación con los resultados obtenidos en la cuantificación del porcentaje de fase realizados a partir de los ensayos de DRX, en el cual se espera que sistemas compuestos por fases tipo espinela y capa, tengan una fracción significativa de ambas

estructuras para garantizar buena estabilidad y moderada capacidad de descarga [58, 106]. Además, la inserción de un catión dopante, en una relación óptima, logra incrementar la capacidad de descarga, sin comprometer la estabilidad estructural del sistema [15]. Para el caso de la espinela-cap,  $\text{Na}_{0.5}$  la cual presenta un alto contenido de Na, se evidencia un detrimento significativo de la capacidad de descarga, posiblemente debido a cambios estructurales irreversibles y el alto porcentaje de impurezas y fases electroquímicamente inactivas.



**Figura 8.7.** Perfiles de carga/descarga de materiales activo. (a). Ciclo 1, (b). Ciclo 2, (c), ciclo 50. Realizados a corriente constante de  $28.2 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.1\text{C}$ ) entre  $4.9 - 2.0 \text{ V E vs. Li/Li}^+/\text{V}$ .

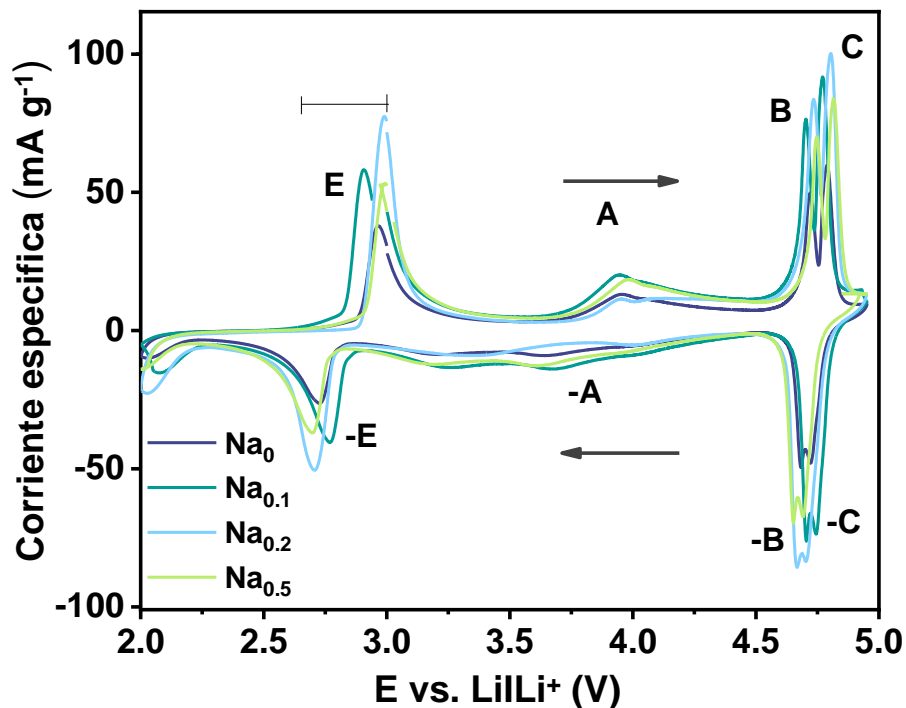
La Figura 8.8 muestra la retención de la capacidad a diferentes velocidades de descarga de los materiales sintetizados. El mejor comportamiento se observó con el compuesto  $\text{Na}_{0.1}$ , en el cual, a velocidades intermedias y altas presenta una capacidad de velocidad de ciclado superior. Adicionalmente, este material es el que mejor recupera su capacidad inicial mostrada a bajas tasas de descargas después de un ciclado prolongado a altas tasas de descarga. Este desempeño podría estar relacionado con los resultados del refinamiento de DRX e imágenes TEM debido que, este compuesto exhibe los parámetros de red más grandes, lo cual puede mejorar la difusión de iones de litio en la estructura.



**Figura 8.8.** Perfiles de descarga galvanostática para los materiales activos a diferentes velocidades de descarga.

La figura 8.9 muestra las curvas de voltametría cíclica para los materiales compuestos con las distintas relaciones de Na estequiométrico, cicladas en una ventana de potencial de 2 – 4.9 V E vs  $\text{Li/Li}^+/\text{V}$  a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s (ciclo 2). Las curvas muestran una buena relación entre los picos de corriente anódica y catódica alrededor de 4.7 V frente a  $\text{Li/Li}^+$ , lo que indica una buena reversibilidad de los procesos de óxido/reducción

principalmente en los materiales con bajo contenido de Na  $\leq 0.2$ . Los dos picos de oxidación de 4.6 a 4.8 V vs. Li/Li<sup>+</sup> (B/-B y C/-C) están relacionado directamente con los pares de oxidación / reducción de los cationes de níquel presentes en la estructura (Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> y Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>4+</sup>) [186]. De igual forma, se observan los procesos de óxido-reducción para el catión Mn en la fase espinela. El par de óxido-reducción observado alrededor de 4.0V vs. Li/Li<sup>+</sup> (A/-A) da cuenta del par Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> en la estructura espinela, como a su vez el par de picos alrededor de 2.8V vs. Li/Li<sup>+</sup> (E/-E), el cual se atribuye al proceso de oxido- reducción Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> [181]. Se evidencia que en este proceso (E/-E) la espinela Na<sub>0.2</sub> mostró una mayor densidad de corriente respecto a los otros materiales, no obstante, la brecha potencial (E/-E) se definió en 0.28 V superior que la muestra sin contenido de Na (Na<sub>0</sub>) el cual fue 0.25 V y la muestra con Na<sub>0.1</sub> de 0.15V. Cabe mencionar que, una menor diferencia en el  $\Delta E$  para el proceso de oxidación y reducción está relacionado directamente con una mejor reversibilidad y, por ende, se requiere menos trabajo para intercalar iones litio [160]. Para el caso del composito con alto contenido de Na (Na=0.5), está presente una moderada densidad de corriente y un delta de potencial igual a 0.29 V. Por otra parte, La pequeña meseta en el rango de voltaje de 3.6 - 3.3 V vs. Li/Li<sup>+</sup> da cuenta de los procesos de intercalación de los iones Li, principalmente en la estructura tipo capa Li<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ni<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>, ya que, en este rango de voltaje la espinela LiMn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> es casi inactiva [192].



**Figura 8.9.** Voltametría cíclica de los materiales activos realizada en una ventana de potencial entre 4.9 – 2.0 vs. Li/Li<sup>+</sup> a una velocidad de barrido de 0.1 mV s<sup>-1</sup>.

Con base en los ensayos de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido se determinó el coeficiente de difusión aparente de iones litio en los materiales activos a partir de la ecuación modificada de Randles-Sevcik (ecuación 8.1)[193], la cual permite encontrar una correlación lineal entre la corriente de pico anódica con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido [176].

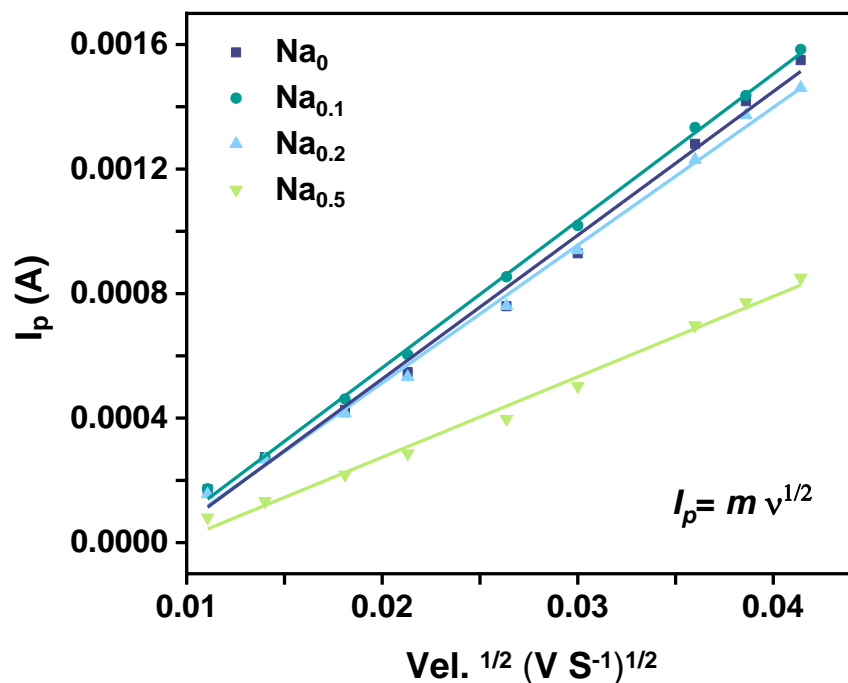
$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} C_{Li} A D_{Li}^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Ecuación 8.1.}$$

La ecuación 4.1 relaciona diferentes variables con base al sistema de estudio, tal como:  $I_p$  es el valor de la corriente del pico anódico "C" en unidades de Ampere (A),  $n$  es el número de

electrones transferidos durante la reacción (2);  $A$  es el área efectiva del electrodo de trabajo igual a  $1.13 \text{ cm}^2$ ;  $C_{\text{Li}}$  es la concentración de litio en el material activo, que en nuestro caso es  $0.0238 \text{ mol cm}^{-3}$ ;  $v$  es la velocidad de barrido reportada en unidades de  $\text{V s}^{-1}$  (variable independiente); y  $D_{\text{Li}}$  es la difusividad aparente ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) medida para cada composito espinela-capa experimentalmente [194].

Al graficar la raíz cuadrada de la velocidad de barrido en función de las corrientes de pico anódico (ver Figura 8.10), se obtuvo de la pendiente la difusión aparente de los iones de litio en cada estructura, encontrando que la espinela con contenido de  $\text{Na}_{0.1}$  muestra una difusividad aparente superior en el material, seguido de la muestra  $\text{Na}_0$ ,  $\text{Na}_{0.2}$  y  $\text{Na}_{0.5}$ . Los valores calculados fueron,  $5.3208 \times 10^{-12}$ ,  $5.0889 \times 10^{-12}$ ,  $4.6744 \times 10^{-12}$  y  $1.5922 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Los resultados de difusividad aparente muestran una tendencia que se correlacionan con los hallazgos en los ensayos de retención de la capacidad a altas velocidades de descarga y en concordancia con los resultados del cálculo de los parámetros de red para la fase  $\text{Na}_{0.1}$ , ya que se evidencia que la difusividad aumenta en los materiales activos que presentan parámetros de red superior. Con base en lo anterior, se logra una mayor difusividad de los iones litio en los materiales composito  $\text{Na}_{0.1}$  y  $\text{Na}_0$ . Un incremento en el contenido de  $\text{Na} > 0.1$ , limita la difusividad del litio en la estructura y por ende una limitada respuesta electroquímica en ciclos superiores (superior al ciclo 30), en el cual cae la capacidad específica de descarga y la retención de la capacidad.





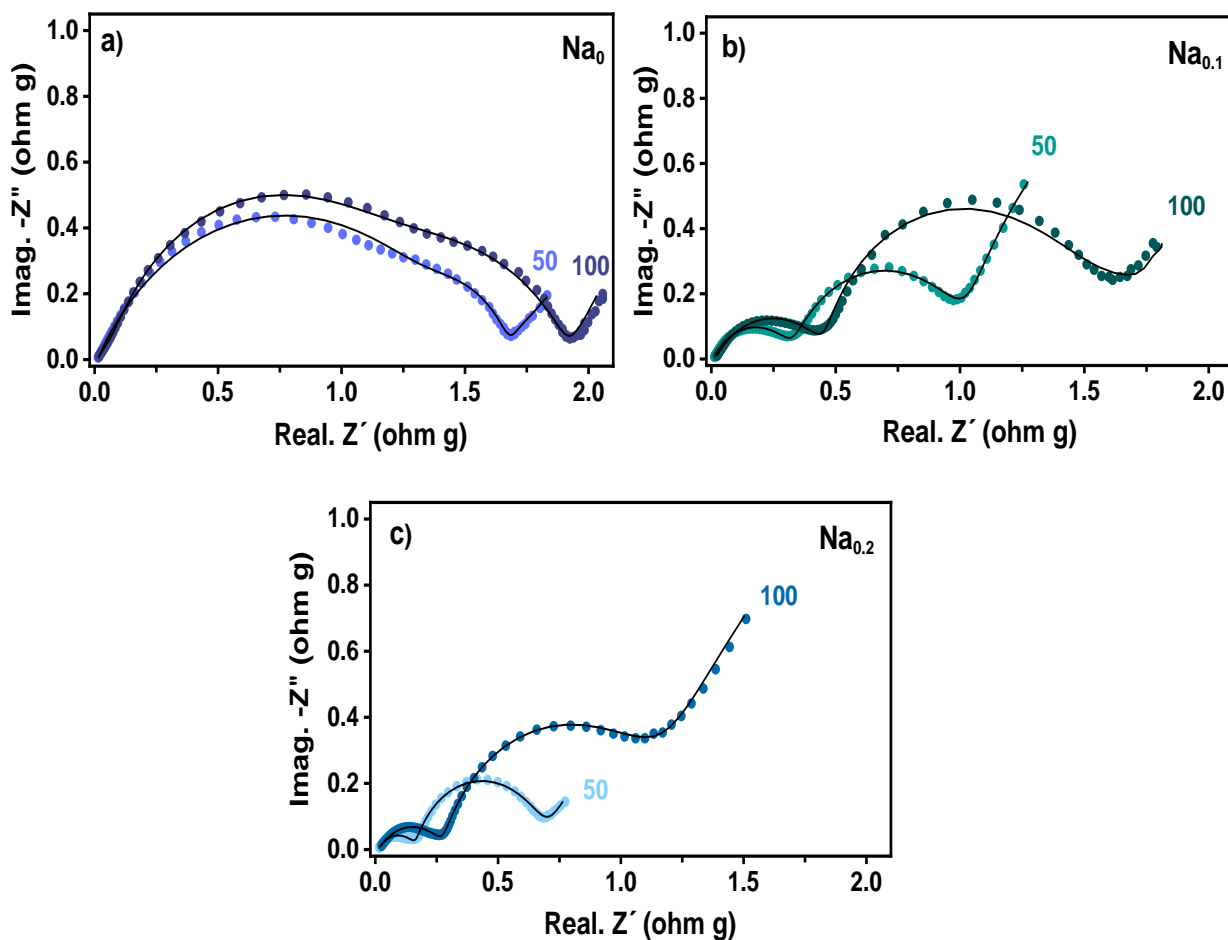
**Figura 8.10.** Relación lineal (diagrama Randles-Sevcik) pico anódico vs. la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

En la Figura 8.11 se muestran las espectroscopias de impedancia electroquímica correspondiente a los ciclos 50 y 100 de los composites espinela-capacitales ciclados en una ventana de potencial entre 2 – 4.9V vs. Li/Li<sup>+</sup>, a una corriente constante de 28.2 mA g<sup>-1</sup> (0.1C). Con base a los gráficos de Nyquist para el material Na<sub>0</sub> se logró inferir la presencia de tres bucles a frecuencias altas e intermedias y una respuesta lineal a muy bajas frecuencias, (ver Figura 8.11.a). Como es de esperar, R<sub>0</sub> fue asociado a las resistencias óhmicas del electrolito y el separador. El primer proceso que se evidencia a altas frecuencias (R<sub>1</sub>CPE<sub>1</sub>), el cual no presentó una variación significativa con el número de ciclos se asoció a la interfaz cátodo | aluminio. El segundo (R<sub>2</sub>CPE<sub>2</sub>) y tercer proceso (R<sub>3</sub>CPE<sub>3</sub>), que se observan a frecuencias intermedias pueden estar relacionados a la impedancia de la transferencia de carga de las dos fases con diferentes actividades catalíticas [195]. Siendo, una la fase tipo

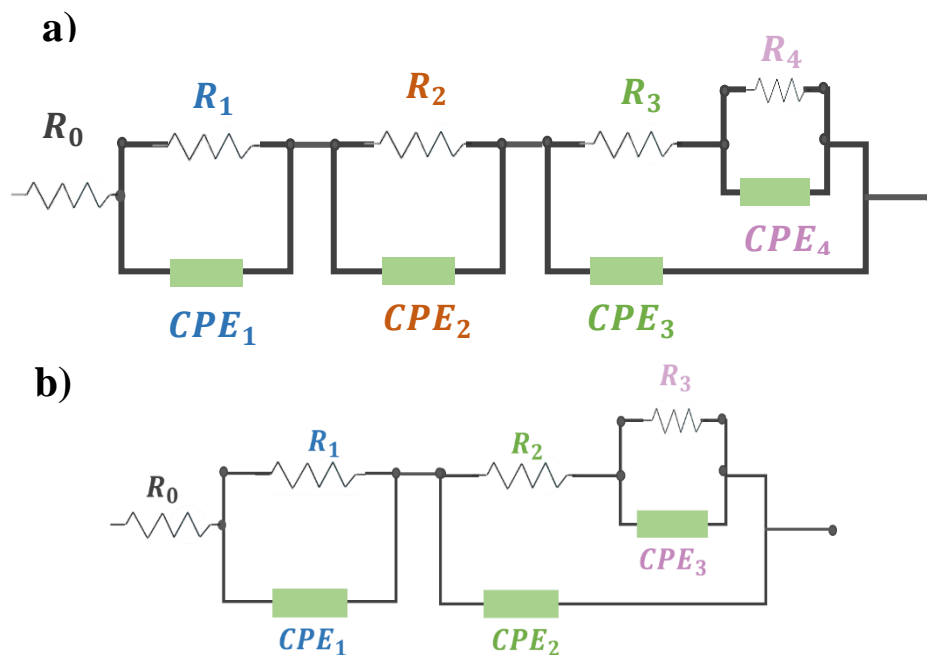
espinela ( $R_2$ ) y la fase subsiguiente la fase tipo capa ( $R_3$ ). Como es de observar, la fase tipo espinela no presenta un incremento significativo en la resistencia con el número de ciclados (ciclo 100), infiriéndose que aporta estabilidad en el material activo, a diferencia de la fase tipo capa, que presenta un leve aumento de la resistencia al ciclo 100, no obstante, la variación no representa un cambio significativo en la interfaz. Finalmente, el proceso a frecuencia más baja se relacionó con la difusión de iones  $Li^+$  en estado sólido a través del material activo y se ajustó utilizando un elemento de CPE ( $R_4CPE_4$ ), como se describe en el modelo de Bisquert [196]. En la Figura 8.12.a se muestra el circuito equivalente que se utilizó para el ajuste de los resultados de EIS del compuesto  $Na_0$ .

Para el caso de los materiales heteroestructurados  $Na_{0.1}$  y  $Na_{0.2}$ , los gráficos de Nyquist muestran la presencia de dos bucles, uno a frecuencias altas y otro a frecuencias intermedias, con una respuesta lineal a bajas frecuencias, ver Figura 8.11b y 8.11c, respectivamente. Para lo anterior, se infirió que en ambos casos  $R_0$  fue asociado a las resistencias óhmicas del electrolito y el separador. De igual manera, el primer proceso que se evidencia a altas frecuencias ( $R_1CPE_1$ ) y el segundo ( $R_2CPE_2$ ) a frecuencias intermedias pueden estar relacionados a la impedancia de la transferencia de carga de las dos fases con diferentes actividades catalíticas. Cabe mencionar que, en este caso, hay un incremento significativo en la resistencia de cada fase con el número de ciclos. Para el caso de la fase tipo espinela, el aumento de  $R_1$  puede estar relacionado con la aparición de la fase tetragonal en la interfase de las partículas del material activo [109] y en  $R_2$  se podría presentar una transformación irreversible de la fase monoclinica [192, 197]. Finalmente, la respuesta lineal a frecuencias más bajas está relacionado con el proceso de difusión de iones de litio dentro de los cristales y se ajustó de igual forma utilizando un elemento de CPE ( $R_3CPE_3$ ), como se describe en el

modelo de Bisquert [196]. En la Figura 8.12b se muestra el circuito equivalente que se utilizó para el ajuste de los resultados de EIS de los compositos  $\text{Na}_{0.1}$  y  $\text{Na}_{0.2}$ . En todos los casos, la resistencia asociada a la fase catalítica tipo capa, se observó una mayor variación de la resistencia de la transferencia de carga con el incremento de la cantidad de Na.



**Figura 8.11.** Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) realizada después del ciclo 50 y 100 en la semicelda ciclada a corriente constante de  $28.2 \text{ mA g}^{-1}$  (0.1C). (a).  $\text{Na}_0$ , (b)  $\text{Na}_{0.1}$ , (c)  $\text{Na}_{0.5}$ . Valores experimentales (puntos), ajuste (líneas).



**Figura 8.12.** Circuito equivalente para la semicelda correspondiente a los ciclos 50 y 100.

(a).  $\text{Na}_0$ , (b)  $\text{Na}_{0.1}$  y  $\text{Na}_{0.2}$  ciclados a  $28.2 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.1\text{C}$ ).

En cuanto a la respuesta electroquímica que presentaron los nuevos materiales heteroestructurados como electrodos de cátodos para baterías de Ion-Li, se puede inferir que la composición  $\text{Na}_{0.1}$  presentó una buena correlación entre capacidad específica de descarga y retención de la estabilidad con el ciclado, mostrando así, capacidades superiores después del ciclo 20 con relación a los compositos  $\text{Na}_0$ ,  $\text{Na}_{0.2}$  y  $\text{Na}_{0.5}$ . A su vez, la difusividad de los iones litio fue superior en dicho material. Resultado que va en correlación con los mayores parámetros de red, tal como se mostró en el refinamiento de los patrones de difracción de rayos X (Tabla 8.1). De igual manera, cabe mencionar que dicha estructura mostró una óptima relación tanto de la fase espinela como de la fase capa activa electroquímicamente, por ende, una buena correlación de ambas estructuras me proporcionó estabilidad y capacidad en el material de cátodo. Por otra parte, si bien, la espinela-capas sin contenido de Na muestra

una disminución significativa en la capacidad de descarga específica inicial, logra mantener una retención de la capacidad superior al 90% después de 100 ciclos, ciclando el material a velocidades de 0.1C y 1C, lo que podría estar asociado a que al agregar litio en exceso podemos tener mayor cantidad de iones Li disponible en los procesos de intercalación, compensamos la pérdida del ion producto de la formación de la SEI, de igual manera se podría estar formando una capa estable que favorece la retención de la capacidad con el ciclado. Observación que puede también estar relacionado con la buena difusividad y poco cambio de la resistencia de transferencia de carga con el número de ciclos. De igual forma, altos contenidos de Na, favorece la formación de fases terciarias, que son inactivas electroquímicamente. A su vez, conlleva a un detrimento del material con el número de ciclos. En este sentido, las propiedades del material activo  $\text{Na}_{0.1}$  pueden mejorarse disminuyendo la formación de fases secundarias inactivas electroquímicamente, a partir de la variación de la velocidad de enfriamiento del óxido para “conservar” las fases cristalinas deseadas y elevar el orden cristalográfico de los planos.

## 8.5. Conclusiones

Mediante un método húmedo se logró la síntesis de los materiales heteroestructurados. Los análisis de DRX y TEM, confirman la formación de las fases espinela-capas. Se cuantificó mediante el refinamiento de los análisis de DRX, la fracción de fase activa presente en cada material activo. A partir, de los cálculos de la distancia local-d a partir de los ensayos de TEM se evidenció un incremento del plano (020)<sub>L</sub> para el material compuesto Na<sub>0.1</sub>, de igual manera, en la fase capa para dicho material se observó un volumen de celda superior respecto a otros sistemas de estudio. Se encontró que la composición Na<sub>0.1</sub> presentó una buena correlación entre capacidad específica de descarga y retención de la estabilidad con el ciclado, mostrando así, capacidades de descarga inicial de 168.5 mA h g<sup>-1</sup> a 0.1 C, reteniendo alrededor del 99.0% de la capacidad inicial en el ciclo 50 y del 93% de la capacidad inicial en el ciclo 100. A altas velocidades de descarga (1C), entregó una capacidad de descarga máxima de 128 mA h g<sup>-1</sup> en ciclo 8, reteniendo alrededor más del 85% de capacidad al ciclo 100. El buen desempeño electroquímico que presentó la heteroestructura Na<sub>0.1</sub> está directamente relacionada con el aumento de los parámetros de la red, lo cual, reduce los tiempos de intercalación de Li<sup>+</sup> en la estructura.

Un incremento en el porcentaje de ion Li<sup>+</sup> en la capa Na<sub>0</sub>, aumenta la cantidad de iones Li disponibles en los procesos de intercalación, lo cual podría compensar la pérdida del ion Li producto de la formación de la CEI en los primeros ciclos. De igual manera, se podría estar formando una capa estable que favorece la retención de la capacidad con el número de ciclos.

La fase capa dopada con Na (Na = 0.1) logra aumentar la capacidad de almacenamiento energético y adicionalmente estabilizar la estructura durante el ciclado prolongado (100

ciclos), debido que reduce los esfuerzos durante el proceso de intercalación y desintercalación de los iones de litio, minimizando los cambios estructurales irreversibles con el número de ciclos.

El nuevo material compuesto, presentó resultados superiores en cuanto a la estabilidad en el ciclado frente a la espinela  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  pura. Los resultados indican que la incorporación de  $\text{Na}^+$ , mejora el rendimiento de ciclado y contribuye a aumentar la capacidad de descarga en la heteroestructura capa-espinela. Así, al poseer interesantes propiedades en la estabilidad cíclica creemos que este material podría ser un potencial cátodo para el desarrollo de baterías recargables.

**9. Obtención de la heteroestructura espinela-capacapa mediante la fusión por microondas como nuevo material de cátodo de alta estabilidad**



## 9. Capítulo

Obtención de la heteroestructura espinela-capas mediante la fusión por microondas como nuevo material de cátodo de alta estabilidad

### 9.1. Resumen

Se estudió el efecto de la incorporación de Na en la heteroestructura “espinela – capas” a partir del calentamiento por microondas y se evaluó su desempeño electroquímico como material activo de cátodo en baterías de Ion-Li. Los resultados indican, que se obtuvo un material compuesto a partir de la fase tipo capas  $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$  fusionada con la fase espinela  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4/\text{C}$ . La sinterización de las fases se logró mediante el tratamiento térmico por microondas a 150W, 180°C y en solvente tolueno. El control adecuado de los parámetros de operación del microondas (potencia y temperatura) permitió la fusión de las fases espinela-capas sin precipitación de impurezas y transformaciones estructurales. El material compuesto S:L-Na<sub>0.1</sub> mostró una capacidad específica inicial de 169 mA h g<sup>-1</sup> y presentó buena estabilidad durante el ciclado, reteniendo más del 80% de la capacidad inicial después de 50 ciclos de carga-descarga a una corriente constante 281 mA g<sup>-1</sup> (1 C-rate). El desempeño electroquímico de este material fue superior comparado con las fases límites y el material compuesto sin contenido de Na, el cual solo retuvo un 61% de la capacidad inicial al mismo número de ciclo. El buen desempeño electroquímico que presentó la heteroestructura S:L-Na<sub>0.1</sub> fusionado por calentamiento por microondas podría estar relacionada con la adición del catión dopante Na, el cual, podría estar reduciendo los esfuerzos durante el proceso de intercalación y desintercalación de los iones de litio, minimizando los cambios estructurales irreversibles con el aumento del número de ciclos.

## 9.2. Introducción

La demanda de baterías ion-Li de alta potencia y capacidad ha aumentado, principalmente por la necesidad de poner en funcionamiento vehículos eléctricos con mayor autonomía y crear formas de almacenamiento para sistemas intermitentes de generación de energía, aprovechando su alta capacidad y buena respuesta electroquímica a altas velocidades de ciclado [198–200]. No obstante, aún están en desarrollo por las limitaciones que presenta el cátodo. En este sentido, el interés en el desarrollo de nuevos materiales que permitan mejorar la capacidad específica inicial y estabilidad de ciclado, a partir de rutas de síntesis más eficientes y amigables[201].

Entre los diferentes materiales de cátodo, la espinela  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4$ , es un atractivo electrodo positivo debido a que, facilita la difusión de los iones litio a través de los espacios intersticiales 3D, donde el transporte de iones ocurre a través de los sitios tetraédricos 8a unidos por sitios octaédricos 16c. Además, los sitios cristalográficos desocupados (16c) pueden almacenar iones  $\text{Li}^+$  adicionales, confiriendo una capacidad extra al material [202]. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes, principalmente la moderada capacidad de descarga experimental que entrega este material,  $92 \text{ mA h g}^{-1}$  y la pobre reversibilidad de acuerdo con lo informado por Barker y colaboradores [203]. Limitando así, su potencial aplicación como material catódico. De forma independiente se ha presentado la fase  $\text{LiVTiO}_4/\text{C}$  como electrodo de ánodo para aplicaciones en baterías de Ion-Li, donde se mostró que la fase logró exhibir capacidades de carga alrededor de  $231.6 \text{ mA h g}^{-1}$  después de 50 ciclos a  $0.02 \text{ A g}^{-1}$ , tal como lo reportó Jie Liu y colaboradores [204] Así mismo, Xingyan, Z. informó la formación del compuesto  $\text{LiVTiO}_4$ @nanotubos de carbono (CNTs),

como electrodo negativo, entregando una capacidad de  $111.1 \text{ mA h g}^{-1}$  después de 1000 ciclos a  $5 \text{ A g}^{-1}$  [205].

Dominko. R y colaboradores [56] propusieron la estequiometría  $\text{Li}_2\text{VTiO}_4$  para la formación de la estructura sal-roca y con ello evaluar su desempeño electroquímico como electrodo de cátodo, el material mostró una capacidad de descarga de  $\approx 150 \text{ mA g}^{-1}$ , ciclado en una ventana de potencial de  $2.0 - 4.4 \text{ V vs. Li/Li}^+$ , a una velocidad de  $0.1\text{C}$ , durante 20 ciclos [56]. De manera que, pocos estudios se han reportado con la incorporación de vanadio como metal de transición (M) en la familia de espinela  $\text{LiMTiO}_4$  (M=Ni, Mn, Co, Fe, V) y mucho menos se encuentran estrategias que permitan optimizar la respuesta electroquímica de la fase espinela  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4$  como material de cátodo para baterías de ion Li.

Se ha informado, diferentes metodologías para mejorar la respuesta electroquímica en otros materiales con fase espinela, entre ellas, la modificación superficial con materiales carbonosos [206, 207]. tal como lo informado por Pyun. P y colaboradores, donde un electrodo de grafeno/ $\text{LiMn}_{2-x}\text{O}_4$  mostró una capacidad específica de descarga de  $126 \text{ mA h g}^{-1}$  a una densidad de corriente de  $840 \text{ mA g}^{-1}$  [113]. Bao y colaboradores prepararon un electrodo compuesto a partir de  $\text{LiMnTiO}_4/\text{MWCNT}$ , el cual, mejoró la conductividad del material y previno el detrimento de la capacidad de la espinela  $\text{LiMnTiO}_4$  causada por los cambios volumétricos durante los procesos de carga/descarga. En el estudio Bao obtuvo una capacidad de  $77 \text{ mA h g}^{-1}$  a una tasa de  $5 \text{ C}$  [114].

Por otra parte, investigaciones plantean la formación de heteroestructuras superiores a partir de la fusión de fases límites, tal como espinelas y capas [45, 208], aprovechando, la capacidad

superior que puede entregar estructuras tipo capa con composición  $\text{LiMnNiCoO}_2$ ,  $250 \text{ mA h g}^{-1}$  cuando se descarga de  $4.8 \text{ V}$  a  $2.0 \text{ V}$  vs.  $\text{Li|Li}^+$  [53, 54]. No obstante, el reto se enfoca en la fabricación de electrodos tipo capa libres de cobalto, puesto que el cobalto es un metal escaso, costoso y con grandes problemas sociales para su extracción. Por consiguiente, estudios proponen la inserción de cationes dopantes (monovalente o divalentes), que sean electroquímicamente inactivos en la fase capa, tal como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , los cuales puedan facilitar la difusión del ion-Li en el eje-c, restringir las transiciones de fase y conferir estabilidad en la estructura con el ciclado [172, 174, 175]. Específicamente el catión  $\text{Na}^+$ , ha sido reportado por Kazubi y colaboradores [15], donde afirman que la incorporación de ion-Na incrementa la distancia interplanar entre capas, mejorando así, el rendimiento electroquímico del material activo, la estabilidad y la conductividad iónica [15].

De igual forma, en estudios previos se informó el compuesto espinela – capa, fusionado mecánicamente por molienda en seco, a partir de las fases límites espinela a base de manganeso  $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  y la fase capa  $\text{Li}_{1-z}\text{Na}_z\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  (variando  $z=0, 0.1, 0.2, 0.5$ ). Los resultados mostraron que, a partir de una relación de  $\text{Na}_{0.1}$  el material compuesto aumentó la retención de la capacidad a altas velocidades de ciclado y presentó una capacidad de descarga máxima de  $128 \text{ mA h g}^{-1}$ , a una velocidad de  $1\text{C}$ , reteniendo más del 85% de la capacidad al ciclo 100.

Por ende, en este capítulo se plantea un método de fusión alternativo, particularmente un calentamiento por microondas para generar micropuntos de fusión y favorecer la formación del material compuesto a partir de las fases límites espinela,  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4/\text{C}$  y capas,  $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ [209, 210]. Teniendo en cuenta que el grafito es uno de los materiales

con mayor capacidad de absorber microondas, y aprovechando la formación in-situ de una fase espinela rica en carbono ( $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4/\text{C}$ ) se podría generar puntos calientes y con ello la fusión local de las fases espinela/C/capa [211, 212] [211, 212] y además lograr una mayor interacción entre las fases que permitiría una mejor respuesta electroquímica del material durante alto número de ciclos y altas corrientes de descarga. De igual manera, se sabe que el 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. Por lo que es indispensable la optimización de los parámetros en el uso del microondas (temperatura y potencia), y con ello minimizar la formación de fases electroquímicamente inactivas o cambios estructurales irreversibles por los incrementos en la temperatura local. De igual manera, en este estudio se aborda el efecto de la inserción de  $\text{Na}^+$  en la heteroestructura espinela-capa y evalúa su desempeño electroquímico como material activo de cátodo libre de cobalto en baterías de Ion-Li.

### **9.3 Metodología Experimental**

#### 9.3.1. Materiales

Todos los reactivos utilizados en la síntesis fueron de grado analítico. Hidróxido de litio, ( $\text{LiOH}$ , S.Aldrich), Óxido de titanio, ( $\text{TiO}_2$ , Merck), Óxido de vanadio, ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\geq 99.6$ , Aldrich), Ácido cítrico, ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , Carlo Erba, for anaysis) e Hidróxido de amonio, ( $\text{NH}_4\text{OH}$  25%, Merck).

#### 9.3.2. Síntesis

La formación del material compuesto espinela – capa se divide en 3 fases.

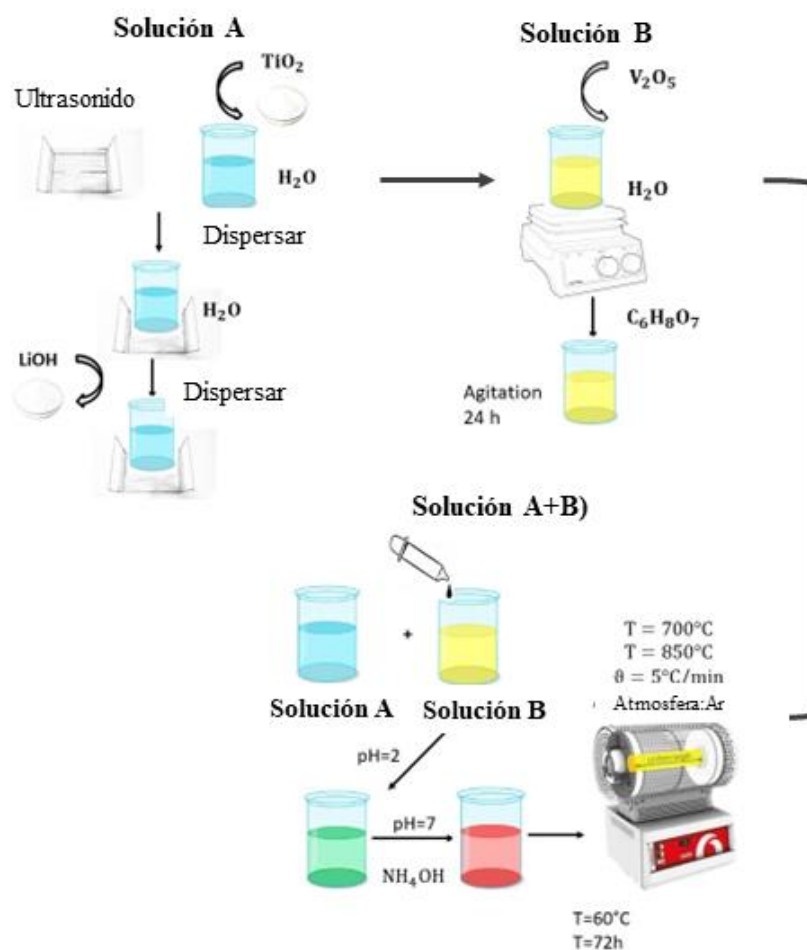
- i. Síntesis de la fase espinela  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4/\text{C}$  a partir del método sol-gel
- ii. Síntesis de la fase capa  $\text{Li}_y\text{Na}_y\text{Mn}_{0.5-z}\text{NiTi}_z\text{O}_4$
- iii. Formación del material compuesto espinela-capa mediante calentamiento por microondas.

Fase i: Síntesis de la fase espinela  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4/\text{C}$  a partir del método de sol-gel

La síntesis de la fase espinela  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4/\text{C}$ , se realizó acorde a los trabajos publicados por Dominko y colaboradores [56, 213] . Aunque, los autores en el estudio se enfocaron en la obtención de la fase sal-roca  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4$  a partir del control de la temperatura de sinterización [56].

Para la obtención de la fase espinela, objeto de estudio en esta investigación se procedió de la siguiente manera: Inicialmente, en vaso precipitado se disolvió “X” moles de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y agitó durante 1 hora. Se adicionó  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  a la solución y se dejó con agitación vigorosa durante 24 horas a temperatura ambiente (solución B). Posteriormente, se preparó la solución “A” a partir de la adición de cantidades estequiométricas de  $\text{TiO}_2 + \text{LiOH}$  en  $\text{H}_2\text{O}$ . Las partículas se dispersaron en ultrasonido, durante 1 hora (4 sesiones de 15 minutos). Después se adicionó gota a gota solución “A” a “B” y dejó agitar durante 15 minutos a temperatura ambiente. Subsecuentemente, se ajustó el  $\text{pH}=7.0$  mediante la adición de solución diluida de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La mezcla resultante se agitó a  $60^\circ\text{C}$  hasta formación de xerogel. Para el tratamiento térmico la muestra se sinterizó en horno tubular con atmosfera controlada (Ar) a  $700^\circ\text{C}$  durante 10h. La metodología propuesta permitió la obtención de la fase espinela  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4$  con material carbonoso (C), generado a partir del precursor de ácido cítrico [56]. La composición obtenida es  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4/\text{C}$ , (nomenclatura en este trabajo: S-LVTO). En la

Figura 9.1 se presenta un esquema representativo de los pasos seguidos para la obtención de la fase espinela  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4/\text{C}$ . Es importante mencionar que, de acuerdo con los objetivos de estudios, previamente se varió la composición de Li (espinela con Li en exceso) y se evaluó las composiciones  $\text{Li}_1\text{VTiO}_4$ ,  $\text{Li}_{1.5}\text{VTiO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{VTiO}_4$ . Con base en los ensayos galvanostáticos de carga – descarga y caracterización estructural por DRX se decidió trabajar con la composición  $\text{Li}_2\text{VTiO}_4$ , la cual mostró la mejor retención de la capacidad de descarga con el número de ciclos y cristalizó en la fase espinela.



**Figura 9.1:** Metodología de síntesis de la fase espinela  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4/\text{C}$

Fase II: Síntesis de la fase capa  $\text{Li}_y\text{Na}_y\text{Mn}_{0.5-z}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_z\text{O}_2$

La fase capa se realizó de acuerdo con el método descrito en el capítulo 8, numeral 8.3.1. Cabe mencionar, que previamente se optimizó la fracción de Ti en la fase capa, mediante pequeñas variaciones del catión (1%, 3% y 10%). Con base en los ensayos galvanostáticos de carga – descarga se decidió trabajar con la composición  $\text{Li}_y\text{Na}_y\text{Mn}_{0.049}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ , la cual mostró la mejor capacidad de descarga. De igual manera, a partir de los resultados preliminares (capítulo 8) se trabajó con la estequiometría con contenido de Na=0.1 ( $\text{Na}_{0.1}\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ ).

Fase III: Formación del material compuesto espinela-capa mediante calentamiento por microondas.

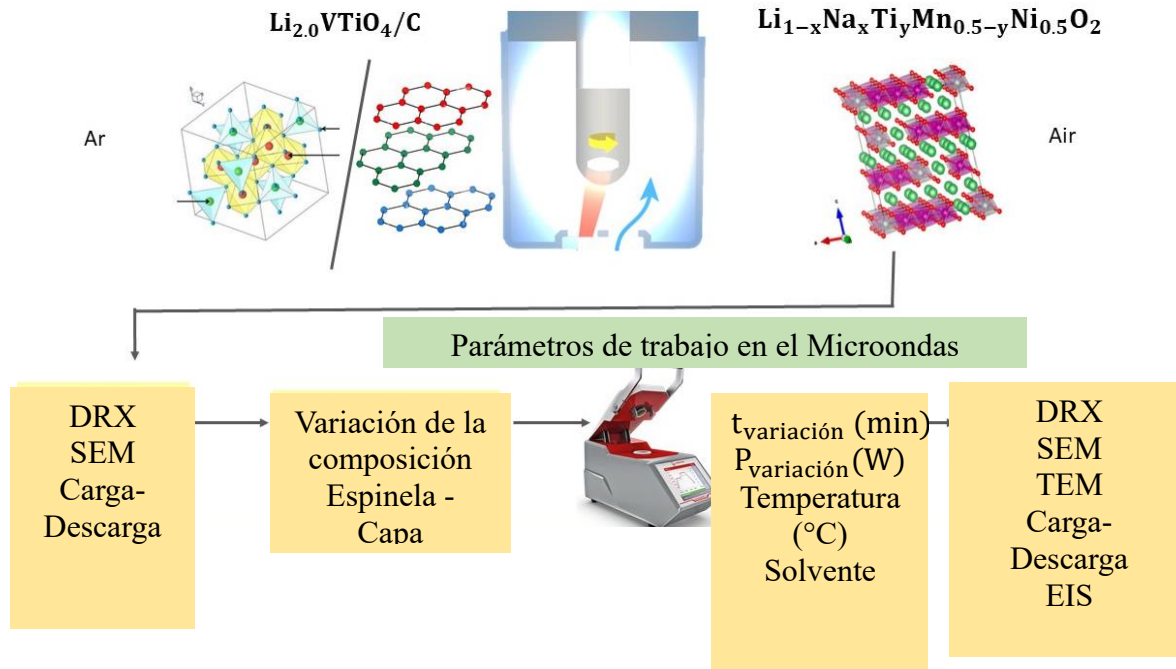
Para la formación del composito espinela-capa se trabajó mediante el calentamiento por microondas. Para los ensayos se trabajó como fase externa la espinela  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4/\text{C}$  (S-LVTO) y como fase interna las capas  $\text{Li}_1\text{Mn}_{0.049}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$  (L-Li<sub>1</sub>) y  $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.049}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$  (L-Na<sub>0.1</sub>). Los parámetros que fueron evaluados y controlados experimentalmente se muestran en la Tabla 9.1. Para los diferentes parámetros que se relacionan en la tabla 9.1, previamente se realizó ensayos galvanostáticos de carga – descarga y análisis estructural mediante DRX como criterios de optimización. En este sentido la metodología que se describe a continuación es con base a los materiales compuestos que mostraron la mejor respuesta electroquímica en términos de estabilidad con el número de ciclos y capacidad de descarga.



**Tabla 9.1.** Variación de parámetros para la síntesis del material compuesto espinela – capa por calentamiento con microondas

<b>Relación Espinela - capa</b>	<b>Solvente</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Potencia (Watt)</b>	<b>Tiempo (min)</b>
			10	
2 : 98	Tolueno	100	50	
4 : 96	Etilenglicol	180	100	5 min
8 : 92	Hexano	200	150	
			200	

La formación de las heteroestructuras espinelas-capas se realizó utilizando una relación 2% de espinela (S-LVTO) y 98% de las capas, L-Li<sub>1</sub> y L-Na<sub>0.1</sub>, respectivamente. Para la obtención de los materiales compuestos S:L-Li<sub>1</sub> y S:L-Na<sub>0.1</sub>, se dispersó 98 mg de la fase capa (L-Li<sub>1</sub> y L-Na<sub>0.1</sub>), independientemente y 2 mg de S-LVTO en 4 ml de tolueno y dejó en agitación durante 48h. Las condiciones finales de operación del equipo microondas marca, Monowave 200, fueron, P= 150 W, T= 180°C y tiempo de sostenimiento de 5 minutos. Después del calentamiento por microondas, el material compuesto se lavó y centrifugó 3 veces con etanol, 2 con agua y 2 con mezcla etanol: agua (relación 50:50). Finalmente, las fases S:L-Li<sub>1</sub> y S:L-Na<sub>0.1</sub> se secaron durante 48 horas a 80°C. El esquema general del diseño experimental se muestra en la Figura 9.2.



**Figura 9.2.** Esquema de metodología de síntesis del material compuesto espinela-capa por microondas

### 9.3.3. Caracterización estructural y composicional

Las muestras fueron caracterizadas estructural y morfológicamente mediante ensayos de difracción de rayos X (DRX) en equipo Rigaku Miniflex 600, la fuente de rayos X fue Cu ( $K\alpha_1/K\alpha_2$ ) = 1.54178 Å con un tamaño de paso de 0.025° y un escaneo 2θ entre 10 y 80°. Los análisis de identificación de fases cristalinas se realizaron con el software High Score Plus con base de datos PDF-2. Se tomaron imágenes SEM con el equipo JEOL JSM 6490LV. Para las imágenes TEM se utilizó el equipo FEI Tecnai F20 Super Twin TMP, con una fuente de emisión de campos, resolución de 0.1 nm en 200 Kv, magnificación máxima en TEM 1.0 MX y una cámara GATAN US 1000XP-P con detector EDX Oxford Instruments XMAX, las imágenes se analizaron con el software Digital Micrograph. Para los análisis STEM se

utilizó un FISCHIONE instruments Modelo M3000 FP5360/22 HAADF detector 120/200 kV.

#### 9.3.4. Caracterización electroquímica

##### 8.4.2. 9.3.4.1. Preparación del electrodo de cátodo

El electrodo positivo se preparó a partir de una suspensión de 80 % en peso de material activo (S-LVTO, L-Li<sub>1</sub>, L-Na<sub>0.1</sub>, S:L-Li<sub>1</sub> y S:L-Na<sub>0.1</sub>), 10 % en peso de carbón super P y 10 % en peso de aglutinante de fluoruro de polivinilideno (PVDF) en N-metil-2-pirrolidona (NMP) como dispersante. La suspensión se vertió sobre un colector de corriente de lámina de aluminio usando la técnica del doctor “Blade” y posteriormente se secó al vacío a 110 °C durante 24 h.

##### 8.4.3. Fabricación de las celdas y caracterización electroquímica.

El estudio y la evaluación electroquímica de los materiales espinela - capa contempló dos etapas: i) Inicialmente, los materiales de cátodo se probaron en una semi-celda tipo T, utilizando como electrodo de referencia y contra electrodo láminas de litio; ii). El material que presentó mejor respuesta electroquímica en términos de estabilidad de ciclado se cicló en configuración de celda completa utilizando como ánodo una muestra comercial de grafito

##### 9.3.4.3. Ensamble de celdas

Las semiceldas y celdas se ensamblaron en una caja de guantes MBraun, en atmósfera controlada de argón. Los contenidos de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> siempre fue  $\leq 0.5$  ppm para ambos casos.

El montaje para cada diseño se describe a continuación:

i. Ensayos en semicelda tipo T

Se empleó semiceldas “Swagelok”, con tres electrodos. Como contraelectrodo y electrodo de referencia láminas de metal de litio (Sigma Aldrich, 99.9 %) de 0.75 mm de espesor aproximadamente, como separador, se utilizó microfibras de vidrio (Whatman, grado GF/D) y como electrolito una solución de  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{LiPF}_6$  en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DMC) con una relación de volumen de 1:1.

ii. Ensayos en celda completa:

Se utilizó, celda tipo botón, modelo CR2032 (20 mm de diámetro y 3.2 mm de espesor). Como ánodo se trabajó con grafito comercial < 20 micrón (Sigma Aldrich), dicho electrodo se prepara previamente a partir de una suspensión de 91 % grafito: 3% carboximetilcelulosa (CMC): 3% caucho estireno butadieno (SBR): 3% carbón super P<sup>®</sup> en H<sub>2</sub>O como disolvente. Como cátodo el material activo de cátodo preparado en el numeral 9.3.4.1 y separador de celgard<sup>®</sup> 2500. El electrolito empleado fue solución 1.0 M de  $\text{LiPF}_6$  en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) con una relación en peso de 1:1

9.3.4.4. Ensayos electroquímicos.

Las mediciones galvanostáticas de carga/descarga se realizaron en el equipo, Arbin BT-2000. El ciclado se realizó en una ventana de potencial entre 4.8 - 2.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  a una velocidad de 1 C, suponiendo una capacidad específica teórica de  $281 \text{ mA h g}^{-1}$ . El desempeño en velocidad de descarga se realizó en una ventana de potencial entre 4.8 - 2.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$  a una velocidad de carga de 0.1C y a descargas de 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 y 5C. Las espectroscopias de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron en un potenciostato/galvanostato

(Solartron Analytical, Cell Test System 1470E) en un rango de 10 kHz a 5 mHz (10 puntos por década), con una amplitud de 10 mV en los ciclos 30, 50 y 100 a un estado de carga de 3.4V.

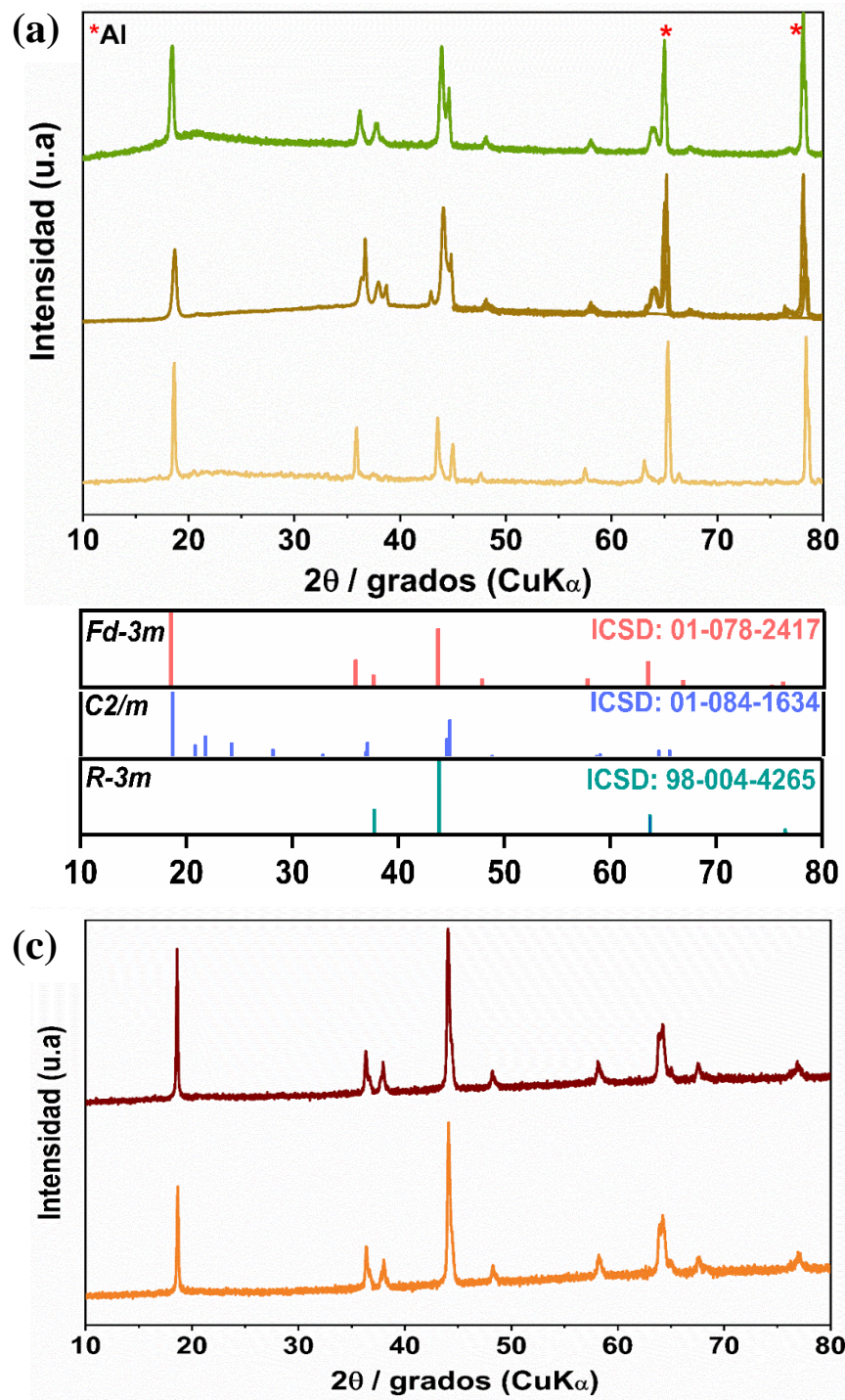
## 9.4. Resultados y discusión

### 9.4.1. Caracterización estructural y morfológica

La Figura 9.3 se muestra los patrones de difracción de rayos X para los materiales activos. De forma específica, en la Figura 9.3.a se observan los difractogramas de las muestras límites, es decir la espinela  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4/\text{C}$  (S-LVTO) y las fases capas  $\text{Li}_1\text{Mn}_{0.049}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$  (L-Li<sub>1</sub>) y  $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.049}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$  (L-Na<sub>0.1</sub>), sin y con contenido de Na, respectivamente. Es importante mencionar que los ensayos de DRX para las muestras límites se realizaron al electrodo, es decir, relación de material activo: carbón super P: PVDF, soportado en colector de aluminio, por esta razón en el difractograma se observa la señal del aluminio, la cual se identificó con el patrón teórico (ICSD:00-003-0932) y corresponde a las señales intensas en  $2\theta$  de  $65.1$  y  $78.3^\circ$  (\*). La Figura 9.3.b, muestra los patrones teóricos para las fases Fd-3m (ICSD:01-078-2417), C2/m (ICSD: 01-084-1634) y R-3m (ICSD: 98-004-4265) y finalmente en la Figura 9.3.c, se muestran los difractogramas de los materiales compositos espinela-capas, S:L-Li<sub>1</sub> y S:L-Na<sub>0.1</sub>, hechas directamente al polvo.

De los difractograma se puede observar que el material S-LVTO se puede indexar claramente como una fase espinela con grupo espacial Fd-3m, en los que los cationes V y Ti ocupan al azar los sitios espaciales 16d dentro de los espacios octaédricos [56, 202], así mismo, se evidencia que no hay trazas de impurezas. Nuestros resultados, son análogos con las

observaciones realizadas por Dominko y colaboradores [56], donde se logra validar que a 700°C se favorece la formación de la fase espinela y no la estructura sal-roca. De forma similar, se pudo identificar las fases tipo capa para las composiciones L-Li<sub>1</sub> y L-Na<sub>0.1</sub>. Una observación muy interesante es que en la relación L-Na<sub>0.1</sub> se ve con mayor intensidad la señal correspondiente al plano (020),  $2\theta = 20.8$ . pico que está asociada al grupo espacial C2/m [214]. Para ambos casos, se identificó la fase R-3m y no se observó fases electroquímicamente inactivas. Del mismo modo, se logró identificar de forma cualitativa la coexistencia de los 3 grupos espaciales (Fd-3m, R-3m y C2/m) en los materiales compuestos espinela-capas, realizados a partir del calentamiento por microondas. Es necesario recalcar que, para la identificación de las fases se utilizó el software High Score Plus con base de datos PDF-2, pero es evidente que la posición de los planos en el ángulo  $2\theta$  son muy similares para las fases espinela y capa (monoclínica y romboedra).



**Figura 9.3.** Patrones de DRX de (a). Electrodo de las fases limites (S-LVTO, L-Li<sub>1</sub> y L-Na<sub>0.1</sub>), (b) Patrones teóricos y (c). Polvo de materiales compuestos S:L-Li<sub>1</sub> y S:L-Na<sub>0.1</sub>. \* corresponde a la fase del Al, colector de corriente.

Estudios previos que se realizaron, variando la potencia y temperatura mostraron que a altas temperaturas de operación ( $T=200^{\circ}\text{C}$ ) y potencias sobre 200 watt, inducían la transformación estructural en el material compuesto, como a su vez se identificó la precipitación de impurezas generada por la alta energía aplicada durante la fusión por microondas. Por ende, a priori se puede informar, que bajo las condiciones de  $T=180^{\circ}\text{C}$ ,  $P= 150$  watt,  $t= 5\text{im}$  y en solvente de tolueno se favoreció la formación del material compuesto espinela-capa sin afectar las estructuras cristalinas o la precipitación adicional de impurezas. Si bien, los resultados de DRX dan cuenta de la coexistencia de las fases espinela y capa es necesario complementar la caracterización estructural del material compuesto mediante otras técnicas de análisis para obtener una mayor detección de las fases presentes y lograr una caracterización adecuada de la fase espinela y capa. Por ende, en la Figura 9.4 se muestran las imágenes TEM de alta resolución y los espectros EDS realizados a los materiales compuestos  $\text{S:L-Li}_1$  y  $\text{S:L-Na}_{0.1}$ .

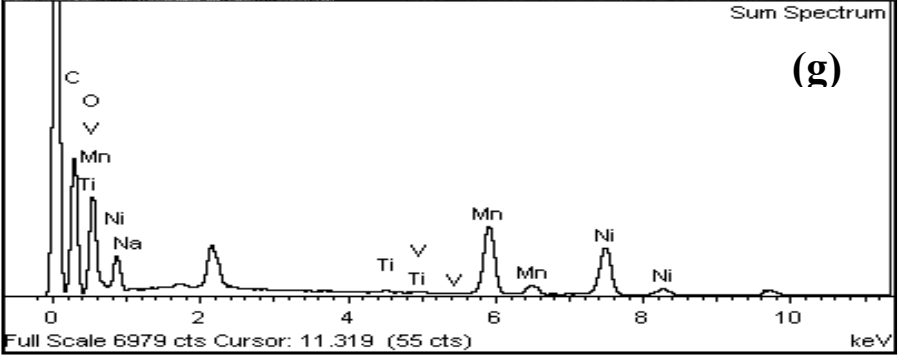
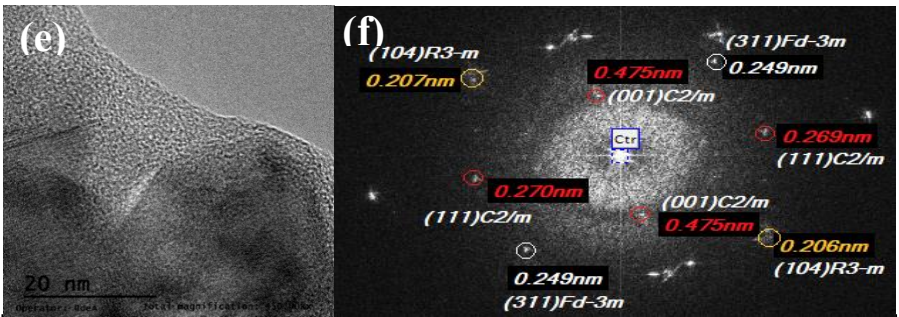
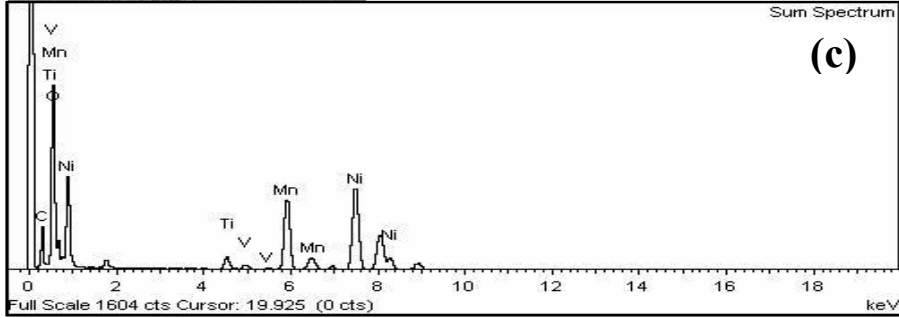
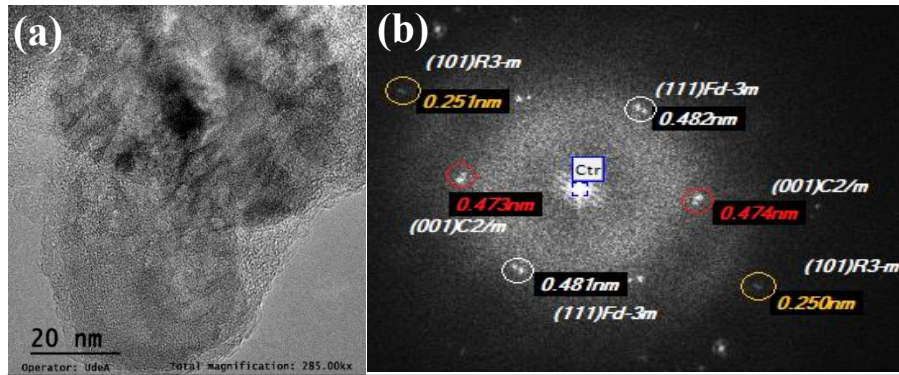
A partir de las transformadas de Fourier de las imágenes TEM de alta resolución para los materiales compuesto  $\text{S:L-Li}_1$  (Figura 9.4.b) y  $\text{S:L-Na}_{0.1}$  (Figura 9.4.f) se determinaron los planos cristalinos y calcularon las distancias interplanares presentes en cada partícula. Para el material compuesto  $\text{S:L-Li}_1$ , se identificó el grupo espacial  $\text{Fd-3m}$  a partir del plano (111), donde se calculó una distancia interplanar de  $\approx 0.482$  nm, de igual manera se encontraron los grupos espaciales  $\text{C2/m}$  y  $\text{R-3m}$ , relacionados con los planos (001) y (101), respectivamente. Para el plano (001) se calculó una distancia de  $\approx 0.473$  nm y para el plano (101) de  $\approx 0.250$  nm. Para el compuesto  $\text{S:L-Na}_{0.1}$ , se identificaron los planos (311), (001), (111) y (104) correspondiente a los grupos espaciales  $\text{Fd-3m}$ ,  $\text{C2/m}$ ,  $\text{C2/m}$  y  $\text{R-3m}$ , respectivamente. En particular la  $d$ -local del plano (001), fue de 0.475 nm, lo cual refleja un incremento parcial

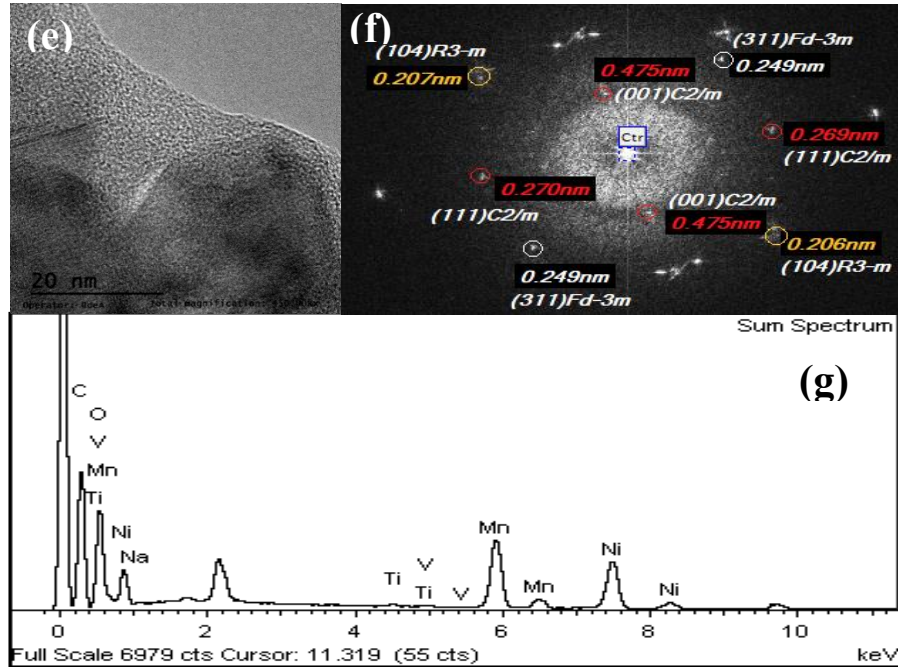


de la distancia interplanar del material activo con contenido de Na estequiométrico. En consecuencia, un valor del parámetro d-local superior para el material S:L-Na<sub>0.1</sub>, podría favorecer mejoras en la conductividad iónica y en la respuesta en la capacidad descarga a velocidades de ciclado alto (C) [98, 158].

Los análisis de las FFT a partir de las imágenes de TEM de alta resolución para los materiales compuestos confirmaron la coexistencia de los grupos espaciales Fd-3m, C2/m y R-3m. El análisis es consistente con los resultados de DRX, indicando la presencia de las fases cristalinas espinela y capa en ambos casos. Estos resultados son consistentes con informes reportados en la literatura para la caracterización de las fases espinela, Li<sub>2-x</sub>VTiO<sub>4</sub> y capa Li<sub>1-y</sub>Na<sub>x</sub>Mn<sub>0.49</sub>Ni<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub> obtenidos de forma independiente [204, 214].

Como parte de la caracterización composicional de los materiales S:L-Li<sub>1</sub> y S:L-Na<sub>0.1</sub>, se realizó los espectros EDS para cada material compuesto, S:L-Li<sub>1</sub> S:L-Na<sub>0.1</sub>, (Figura 9.4.c y 9.4.g, respectivamente). De los resultados se identificó cualitativamente la presencia de Na en la heteroestructura S:L-Na<sub>0.1</sub>, confirmando que se logró el dopaje del catión Na en la estructura capa. De igual forma, correlacionando la anterior evidencia con los ensayos de DRX se podría confirmar que el sodio no condujo a la formación de fases secundaria o impurezas que fueran electroquímicamente inactivas. De igual modo, se logró identificar en ambos materiales activos la presencia de los elementos Mn, Ni, Ti, V, O y C.



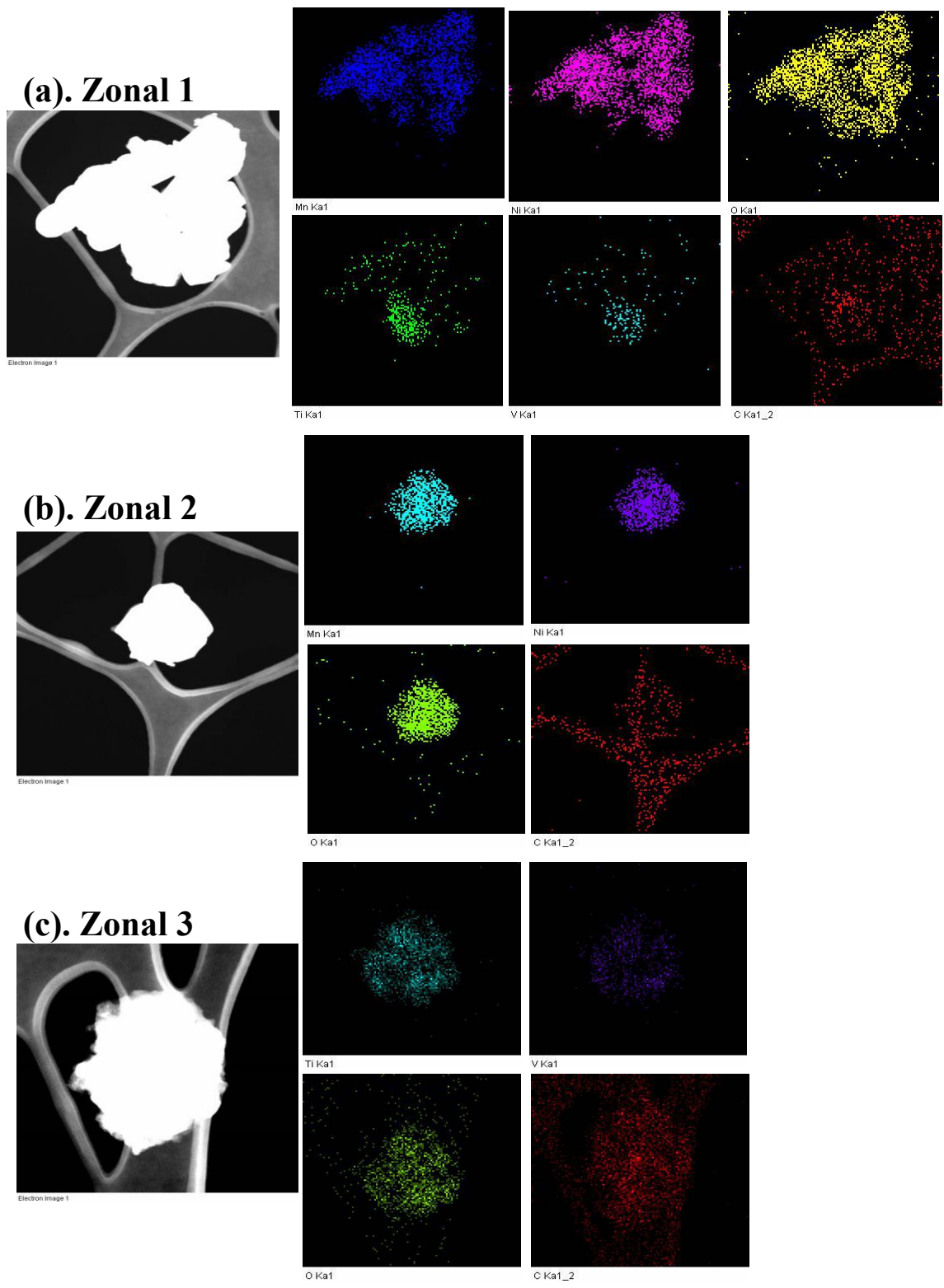


**Figura 9.4.** Imágenes TEM de alta resolución (a). S:L-Li<sub>1</sub> y (e). S:L-Na<sub>0.1</sub>. FFT de las imágenes TEM de alta resolución (b). S:L-Li<sub>1</sub> y (f). S:L-Na<sub>0.1</sub>. Espectro EDS, (c). S:L-Li<sub>1</sub> y (g). S:L-Na<sub>0.1</sub>.

Para dilucidar la distribución de la fase espinela (S-LVTO) y capas (L-Li<sub>1</sub>) y L-Na<sub>0.1</sub> en los materiales compuesto se realizó S-TEM a las heteroestructurados S:L-Li<sub>1</sub> y S:L-Na<sub>0.1</sub>. Para el material compuesto S:L-Li<sub>1</sub>, se tomó las imágenes en 3 zonas diferentes, zona 1 (Figura 9.5.a), zona 2 (Figura 9.5.b) y zona 3 (Figura 9.5.c) .

La imagen tomada en la zona 1 (Figura 9.5.a) mostró claramente que en la partícula coexisten las dos fases (espinela y capa ), debido a la distribución de los cationes presentes en cada una. Para el caso de la fase capa, composición Li<sub>1</sub>Mn<sub>0.49</sub>Ni<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>, se observó la presencia del Mn, Ni, O, y quizás trazas de Ti, aunque hay que aclarar que el porcentaje de Ti (1%) en esta fase es muy bajo y por ende podría estar bajo el límite de detección de la

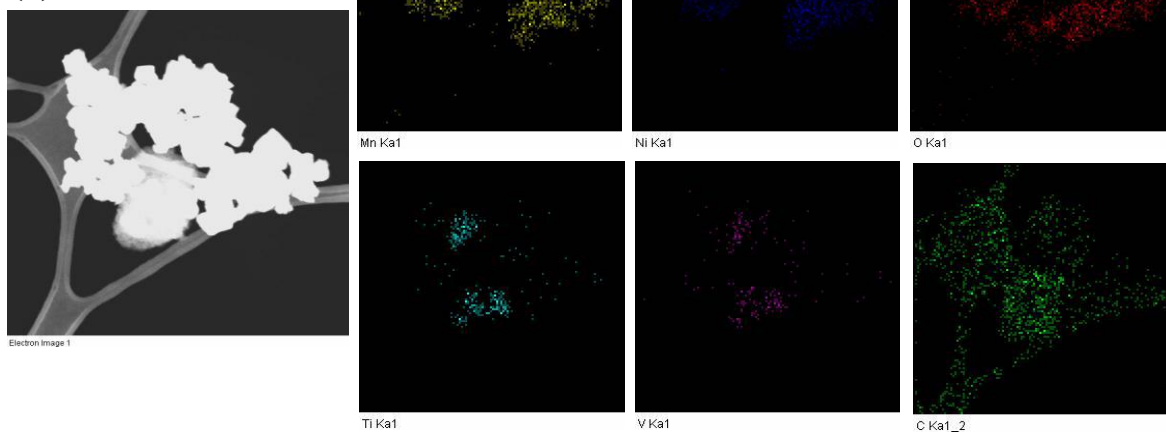
técnica o en su defecto se estarían solapando con el Ti proveniente de la fase espinela. Así mismo, en la fase espinela, composición  $\text{Li}_{2-x}\text{VTO}_4/\text{C}$ , se logró determinar la presencia de V, Ti, O y C. Con base a las imágenes tomadas en la zona 1, se podría afirmar que el material carbonoso se encuentra perfectamente distribuido en la partícula lo que podría contribuir con mejoras en la transferencia de cargas. Por otra parte, al realizar el mismo análisis en las zonas 2 y 3 del material compuesto S:L-Li<sub>1</sub>, se puede observar claramente que en la Figura 9.5.b (zona 2), solo hay presencia de los elementos Mn, Ni, O y C (elemento “ancla”) todos relacionados con la fase capa. Como mencioné con anterioridad la presencia del Ti en esta composición es poco probable por el bajo contenido en la fase. Ahora, si observamos la Figura 9.5.c (zona 3), encontramos solo la presencia de los elementos V, Ti, O y C, correspondientes a la fase espinela. De lo anterior podemos concluir que la heteroestructura no logró una fusión completa de las dos fases y, por ende, hay zonas donde existe de forma individual partículas tipo espinela o tipo capa y otras donde coexisten ambas fases.



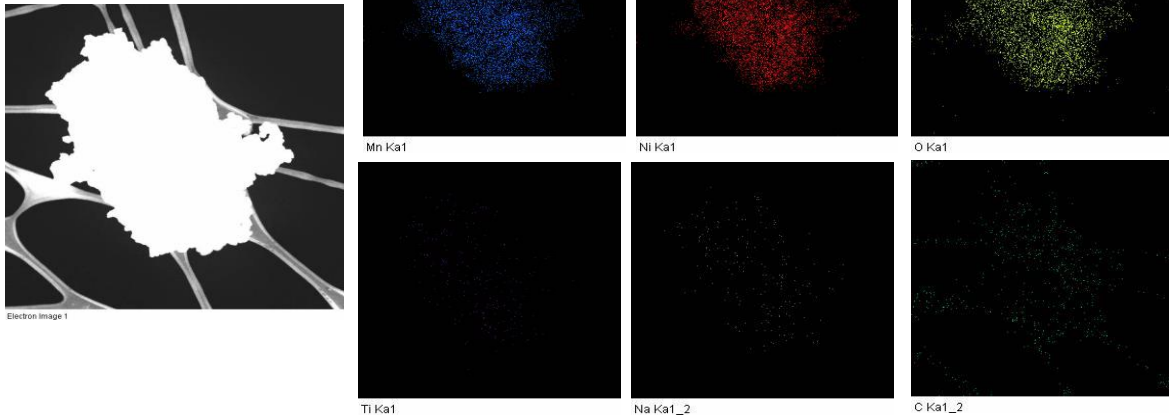
**Figura 9.5.** Imágenes S-TEM para el material activo S:L-Li<sub>1</sub> en (a). Zona 1, (b). Zona 2 y (c). Zona 3.

Para el caso del material compuesto S:L-Na<sub>0.1</sub>, se tomó las imágenes en 2 zonas diferentes, zona 1 (Figura 9.6.a) y zona 2 (Figura 9.6.b). En ambos casos, los resultados mostraron la coexistencia de ambas fases. Se identificó los elementos, Mn, Ni, Ti, V, O y C. Puntualmente, el Na solo se evidenció en la imagen tomada en la zona 1, posiblemente, por el bajo contenido. La presencia de material carbonoso en el composito podría favorecer la transferencia de cargas entre las partículas. De lo anterior, se podría concluir que la heteroestructura con contenido del catión dopante Na, logró una mayor fusión de las fases límites y con ello la formación homogénea del material compuesto espinela-capas. Se espera que la fusión uniforme del composito favorezca la retención de la capacidad con el número de ciclos y con ello impactar fuertemente en la estabilidad del material activo.

**(a). Zonal 1**



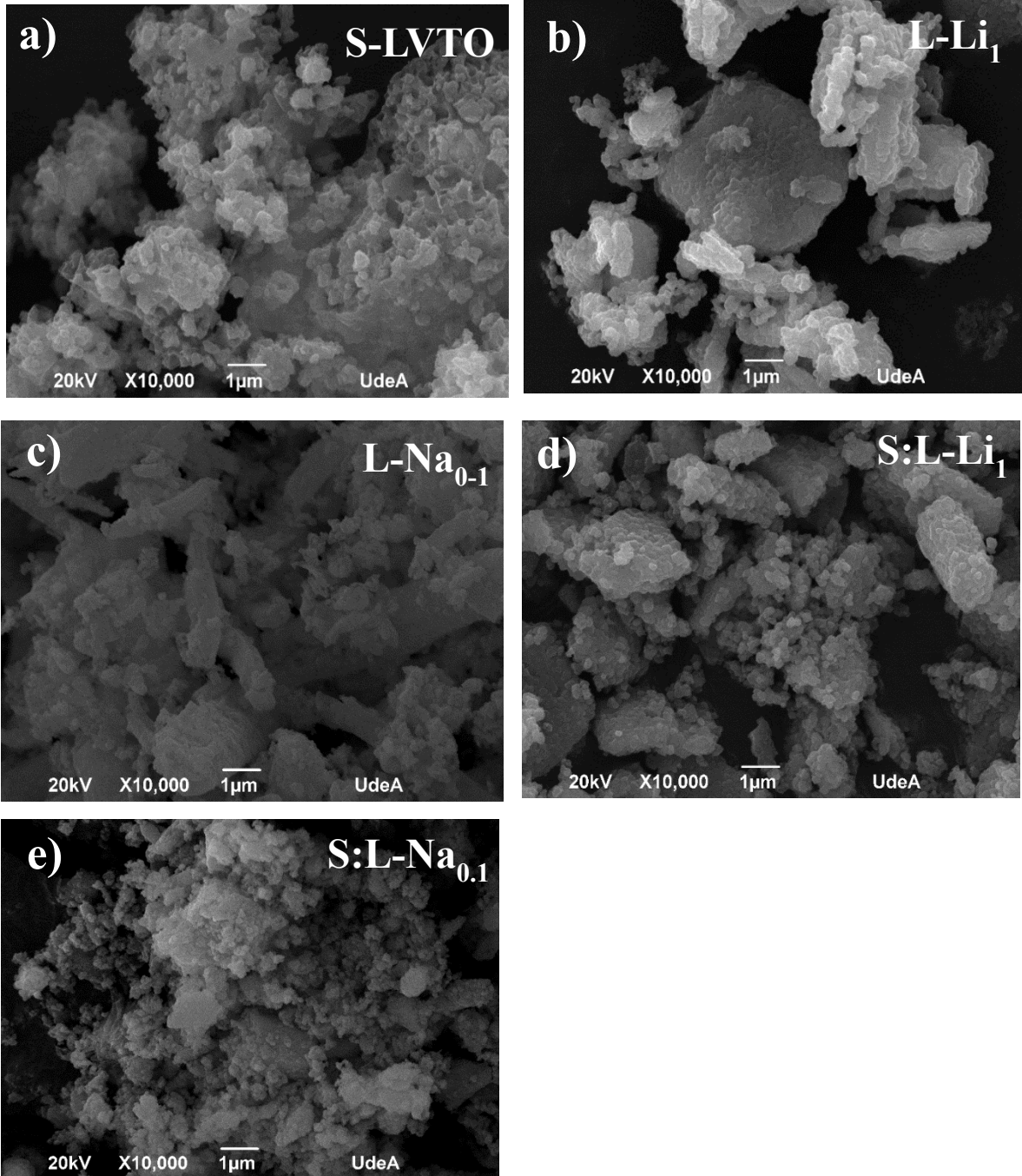
**(b). Zonal 2**



**Figura 9.6.** Imágenes S-TEM para el material activo S:L-Na<sub>0.1</sub> en (a). Zona 1 y (b). Zona 2

Por otra parte, se realizaron imágenes SEM a las fases límites, es decir, a la espinela (S-LVTO) y las fases capas  $\text{Li}_1\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$  (L-Li<sub>1</sub>) y  $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ , como a su vez, a los materiales compuestos S:L-Li<sub>1</sub> y S:L-Na<sub>0.1</sub>. Los resultados se muestran en la Figura 9.7. En todos los casos se ve partículas esféricas del orden nanométrico aglomeradas hasta la formación de partículas superiores con tamaños micrométricos. En general, no hubo una relación directa entre las fases límites y los materiales compuestos, aunque las partículas con contenido de Na (S:L-Na<sub>0.1</sub>), estaban ligeramente menos definidas en comparación con el resto de las muestras.



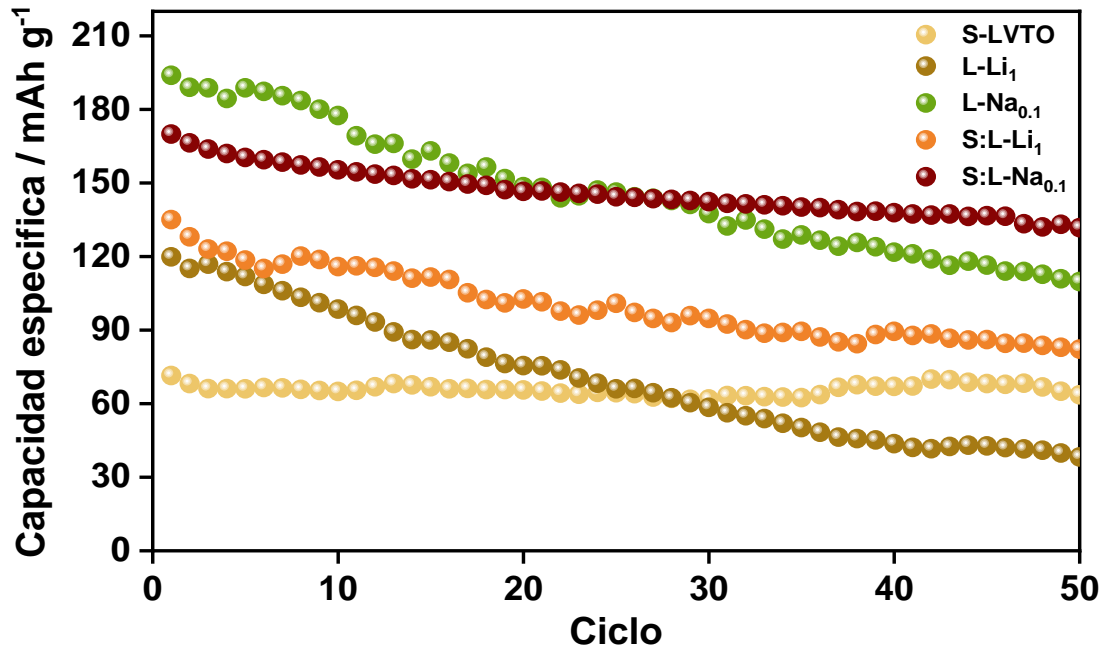


**Figura 9.7:** Imágenes SEM de **a.** S-LVTO, **b.** L-Li<sub>1</sub>, **c.** L-Na<sub>0.1</sub>, **d.** S:L-Li<sub>1</sub> y **e.** S:L-Na<sub>0.1</sub>.



#### 9.4.2. Caracterización electroquímica

Con el objetivo de estudiar la respuesta electroquímica de los materiales activos como cátodos en baterías de ion-Li se realizaron ensayos de carga-descarga a 50 ciclos. En la Figura 9.8 se muestra la retención en la capacidad con el número de ciclos para los electrodos S-LVTO, L-Li<sub>1</sub>, L-Na<sub>0.1</sub>, S:L-Li<sub>1</sub> y S:L-Na<sub>0.1</sub>, realizados en un rango potencial de 2-4.8 V vs. Li|Li<sup>+</sup> a 1C (1C = 281 mA g<sup>-1</sup>). Haciendo una relación entre capacidad específica inicial y estabilidad con el número de ciclos, se podría inferir que el electrodo compuesto tratado por microondas S:L-Na<sub>0.1</sub> mostró una respuesta satisfactoria en comparación con las fases límites y el material compuesto sin contenido de sodio. La capacidad de descarga inicial del electrodo S:L-Na<sub>0.1</sub> fue de 169 mA h g<sup>-1</sup> y exhibió una retención de la capacidad del 80% después del ciclo 50 mientras que el electrodo de S:L-Li<sub>1</sub> presentó una capacidad de descarga inicial de 135 mA h g<sup>-1</sup> y retuvo el 61% de la capacidad inicial al ciclo 50. Por otra parte, las fases límites tipo capa, L-Li<sub>1</sub> y L-Na<sub>0.1</sub>, retuvieron el 33% y 55%, respectivamente. Para el caso puntual de la espinela, S-LVTO, si bien presentó una capacidad de descarga inicial baja respecto a los otros electrodos de estudio (71 mA h g<sup>-1</sup>), retuvo el 88% de la capacidad de la capacidad inicial después del ciclo 50, en la Tabla 9.2 se muestran los valores de capacidad inicial y porcentajes de retención para todos los electrodos.



**Figura 9.8.** Capacidad de descarga específica de los materiales activos ciclados a una velocidad de ciclado de 1C ( $1C = 281 \text{ mA g}^{-1}$ ), realizadas en una ventana de potencial entre  $4.8 - 2.0 \text{ V vs. Li|Li}^+$ .

Se podría decir, que parte del buen rendimiento electroquímico que mostró el material activo S:L-Na<sub>0.1</sub> (la segunda mayor capacidad inicial y alta estabilidad en ciclado) se puede atribuir a la formación de una interfase homogénea espinela-capa, donde se logró evidenciar una buena fusión de las partículas a partir del calentamiento con microondas. Así mismo, se verifica el efecto sinérgico que brinda las fases espinela y capa en el material compuesto. Es bien sabido, que la fase espinela contribuye en la estabilidad del material y la fase capa puede entregar mayor capacidad, resultado que se valida al observar las fases límites de este material compuesto (S-LVTO y L-Na<sub>0.1</sub>). Por otra parte, la inserción de una pequeña fracción de sodio en la heteroestructura podría estar aliviando los cambios en la red cristalina durante los procesos de inserción/desinserción del ion Li, actuando como catión ancla [189]

aumentando la estabilidad del material durante el ciclado prolongado. Finalmente, se podría inferir que la fusión de la estructura tipo capa, L-Na<sub>0.1</sub> con la fase espinela, S-LVTO/C tiene un efecto positivo en la estabilidad y ciclabilidad del material activo. La presencia de material carbonoso facilita la adhesión e interacción de las dos fases prístinas aumentando la temperatura de síntesis en los lugares en los que están presentes las partículas de carbono y también evita el contacto directo entre la fase y el electrolito, incrementando así, la estabilidad química del material activo.

**Tabla 9.2.** Capacidad específica inicial y retención de la capacidad de los materiales de cátodo ciclados a 1C

Materiales	1C	
	Capacidad específica inicial / mA h g <sup>-1</sup>	Capacidad de retención/ % Ciclo 50
S-LVTO	71	88
L-Li <sub>1</sub>	120	33
L-Na <sub>0.1</sub>	193	57
S-L-Li <sub>1</sub>	135	61
S-L-Na <sub>0.1</sub>	169	80

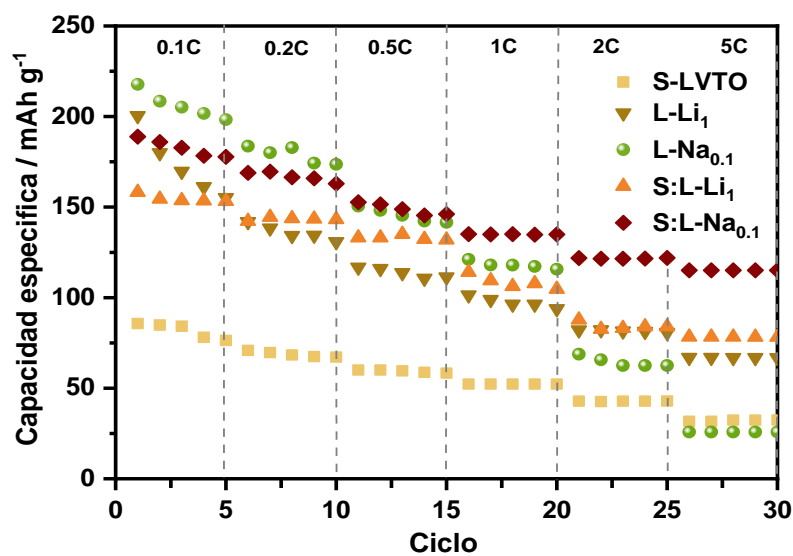
Los resultados obtenidos en cuanto a la respuesta en la capacidad de descarga durante el ciclado dan un aporte significativo al estado del arte, puesto que los valores de capacidad inicial y de estabilidad durante el ciclado del material compuesto espinela:capa con Na son mayores a los reportados en la literatura para materiales similares. Es bien sabido, que la fase tipo espinela a base de vanadio (Li<sub>2-x</sub>VTiO<sub>4</sub>) ha sido muy poco estudiada como cátodo en baterías de ion-Li, debido a la pobre capacidad de descarga y moderada reversibilidad [204]. De acuerdo con resultados informados por Barker y colaboradores [203], para la espinela LiVTiO<sub>4</sub> ciclada en un rango de potencial de 2.0–4.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> a 1C, logró entregar una capacidad inicial alrededor de  $\approx 92$  mA h<sup>-1</sup>, no obstante, la investigación no

estudió la retención de la capacidad con el número de ciclos, ni presentó información respecto a la respuesta del material cuando es ciclado a velocidades de descarga alta [203]. Razón por el cual toma fuerza la realización de materiales compuestos a base de la espinela  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4$ , utilizando nuevas rutas y estrategias de síntesis con el objetivo de aumentar la capacidad de descarga del material. En este sentido, se destaca por un lado la alta estabilidad del material prístino tipo espinela  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4/\text{C}$ , pero por otra parte toma gran fuerza los resultados obtenidos por parte del composito espinela-capa dopada con Na, fusionado por calentamiento por microondas, el cual entrega valores que son superiores a los reportes en la literatura para fases espinelas a base de V:Ti como cátodos en baterías de ion-Li.

Como parte de la evaluación electroquímica de los materiales activos se estudió el rendimiento de la capacidad a diferentes intensidades de barrido (C-rate) para los electrodos S-LVTO, L-Li<sub>1</sub>, L-Na<sub>0.1</sub>, S:L-Li<sub>1</sub> y S:L-Na<sub>0.1</sub>. En la Figura 9.9 se muestran los resultados. El material compuesto S:L-Na<sub>0.1</sub> exhibió un rendimiento de la capacidad a altas velocidades de barrido superior frente al composito S:L-Li<sub>1</sub>, evidenciando el aporte positivo en cuanto al rendimiento electroquímico que le otorga la inserción de Na al material. La capacidad de descarga disminuyó gradualmente a medida que la tasa de corriente aumentó de 0.1 C a 5 C en todos los casos, algo típicamente observado en este tipo de ensayo. No obstante, el electrodo de material compuesto con sodio S:L-Na<sub>0.1</sub> proporcionó un rendimiento específico satisfactorio, incluso cuando es ciclado a altas intensidades de corriente, mostrando el mejor desempeño en este ensayo. Se lograron valores de capacidad en descargas de 178, 163, 146, 135, 122 y 115 mA h g<sup>-1</sup> a velocidades de descarga de 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C y 5 C, respectivamente (valores tomados del último ciclo en cada velocidad); estos valores son claramente más altos y diferenciables respecto a los exhibidos por el electrodo composito

sin sodio S:L-Li<sub>1</sub> que fueron 153, 143, 132, 105, 84 y 78 mA h g<sup>-1</sup> y aún más altos que la fase limite espinela, que si bien retiene muy bien la capacidad a velocidades intermedias y altas, pero presenta capacidades inferiores respecto a los demás materiales (76, 67, 58, 52, 43 y 32 mA h g<sup>-1</sup>, respectivamente). Para el caso de las fases limite tipo capa, es evidente la pobre retención de capacidad a velocidades de descarga altas, se evidencia un decaimiento abrupto en la capacidad a altas velocidades de ciclado (1C – 5C), posiblemente por las transiciones estructurales irreversibles que presentan las fases tipo capa cuando el material es exigido a altas tasas de descarga además de la ausencia del material conductor que favorece los procesos de difusión de iones litios [215]. Al realizar una comparación de la capacidad específica, cuando el material fue ciclado a 5C, el electrodo S:L-Na<sub>0.1</sub> presentó una capacidad específica de 115 mA h g<sup>-1</sup>, mientras que los materiales S-LVTO, L-Li<sub>1</sub>, L-Na<sub>0.1</sub> y S:L-Li<sub>1</sub> las capacidades fueron, 32, 67, 26, 78 mA h g<sup>-1</sup>, respectivamente. El ensayo de ciclado a diferentes intensidades de descarga evidencia nuevamente el efecto sinérgico positivo de la combinación de las dos fases, espinela y capa, así como también la favorabilidad de la adición de sodio al material activo compuesto.

Se puede concluir, que el nuevo electrodo compuesto S:L-Na<sub>0.1</sub> exhibió un buen rendimiento a velocidades de descarga rápidas, lo anterior puede estar relacionado con la buena conductividad electrónica que presenta el material por la presencia del material carbonoso distribuido homogéneamente en las partículas, como a su vez, el aumento de la distancia *d*-local en el plano (001), debido que, parámetros de red más grande podría mejorar la difusión de iones de litio en la estructura.



**Figura 9.9.** Retención de la capacidad vs variación de la velocidad de descarga de los materiales activos ciclados en una ventana de potencial entre 4.8 – 2.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>.

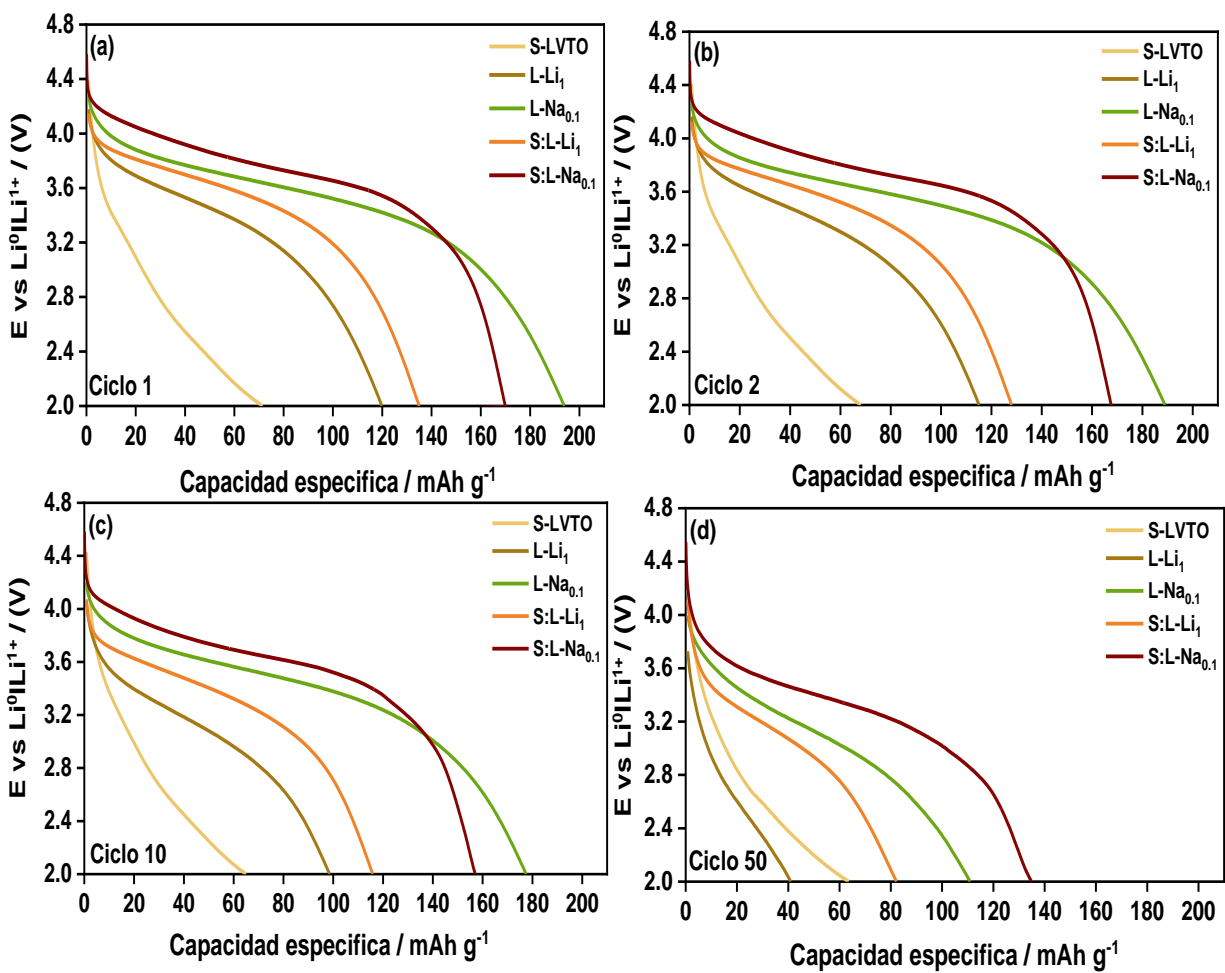
La Figura 9.10 (a, b, c y d) muestra los perfiles galvanostático de carga/descarga correspondiente a los números de ciclo (1, 2, 10 y 50) de los electrodos activos S-LVTO, L-Li<sub>1</sub>, L-Na<sub>0.1</sub>, S:L-Li<sub>1</sub> y S:L-Na<sub>0.1</sub>, a una densidad de corriente de 281 mA g<sup>-1</sup> (1 C) en una ventana de potencial de 4.8 a 2.0 V vs. Li|Li<sup>+</sup>. Inicialmente, en la Figura 9.10.a se puede observar el comportamiento de la fase limite tipo espinela, donde se logra observar una platea de descarga alrededor de 3.3 – 2.9 V vs. Li|Li<sup>+</sup>. La platea puede ser atribuida al proceso de reducción del V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup>. Lo anterior, está en correlación con datos informados previamente, en el cual, el proceso de inserción/extracción del Li<sup>+</sup> en la espinela LiVTiO<sub>4</sub> se encuentra alrededor de 2.85/3.16 vs. Li|Li<sup>+</sup> y corresponde al par redox V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup> [203]. Para el caso, de las fases limites tipo capa y compositos se logra observar 3 plateas. La meseta extendida entre 4.4 - 3.8 V vs. Li|Li<sup>+</sup>, posiblemente corresponden al proceso redox del níquel de Ni<sup>4+/2+</sup> y

$\text{Mn}^{3+/4+}$  [31, 69, 216]. La platea en el rango de voltaje de 3.6 - 3.0 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ , puede dar cuenta de los procesos de intercalación de los iones Li, principalmente en la estructura tipo capa  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ , tal como se reporta en otros trabajos [192], Sin embargo, para el caso de los materiales compuestos, sabemos que en el mismo rango de potencial aparecen las señales atribuidas al proceso redox del  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ , por ende, las señales se podrían estar solapando. Se aclara, que el titanio es electroquímicamente inerte en la ventana de potencial que se trabajó, es decir, 4.8 – 2.0 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ , ya que este reporta un pico redox a 1.8 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  [62].

De los perfiles galvanostáticos a los diferentes números de ciclos, se observa claramente como al ciclo 50 (Figura 9.10.d) el material compuesto S:L- $\text{Na}_{0.1}$ , mostró una capacidad de descarga de  $135 \text{ mA h g}^{-1}$ , superior frente a los otros electrodos de estudio. Haciendo una comparación entre el material compuesto S:L- $\text{Na}_{0.1}$  vs. la fase limite tipo capa con inserción de sodio ( $\text{L-Na}_{0.1}$ ), se puede inferir que está mostró las mejores capacidades descarga durante los ciclo, 1, 2 y 10 ( $194, 189$  y  $177 \text{ mA h g}^{-1}$ , respectivamente), no obstante se logró evidenciar que los valores de capacidad específica disminuyeron significativamente en los primeros ciclos, hasta llegar a valores inferiores, en comparación al material compuesto que se realizó a partir de esta fase, ya que al ciclo 50 solo entregó una capacidad de descarga de  $110 \text{ mA h g}^{-1}$ , inferior a la heteroestructura S:L- $\text{Na}_{0.1}$ .

Lo anterior muestra que la formación del material compuesto espinela – capa a partir de calentamiento con microondas, insertando una pequeña fracción de sodio ( $\text{Na}=0.1$ ), permite la formación de un material compuesto con un buen desempeño, tanto en estabilidad en ciclado, como en capacidad de descarga. Adicionalmente, hay una mejora en la

conductividad electrónica por la presencia de material de carbono distribuido homogéneamente en el compuesto, el cual ayuda a limitar los procesos de degradación del material activo con el electrolito.

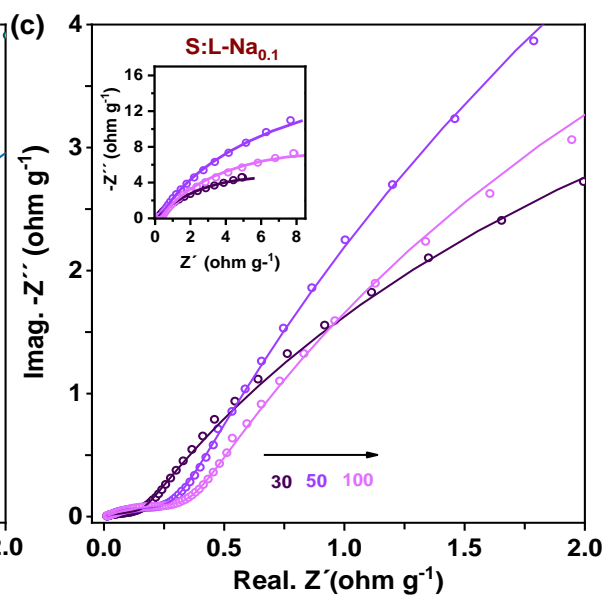
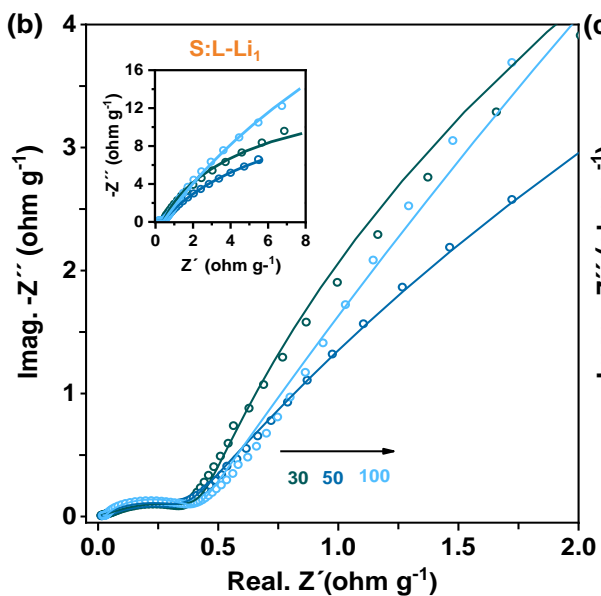
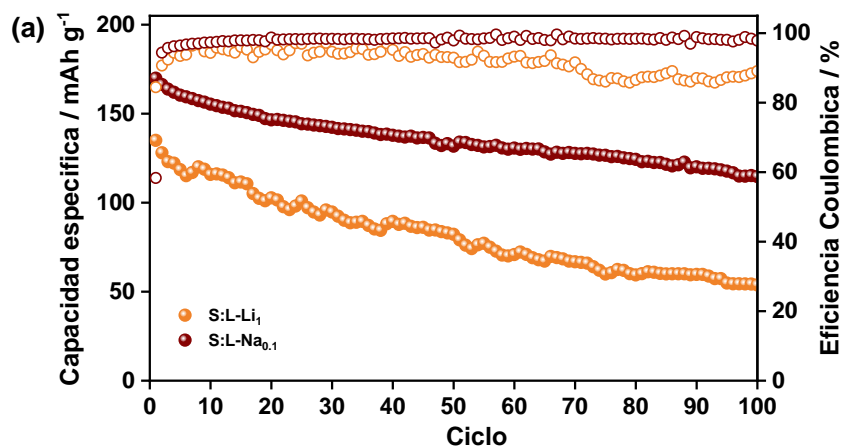


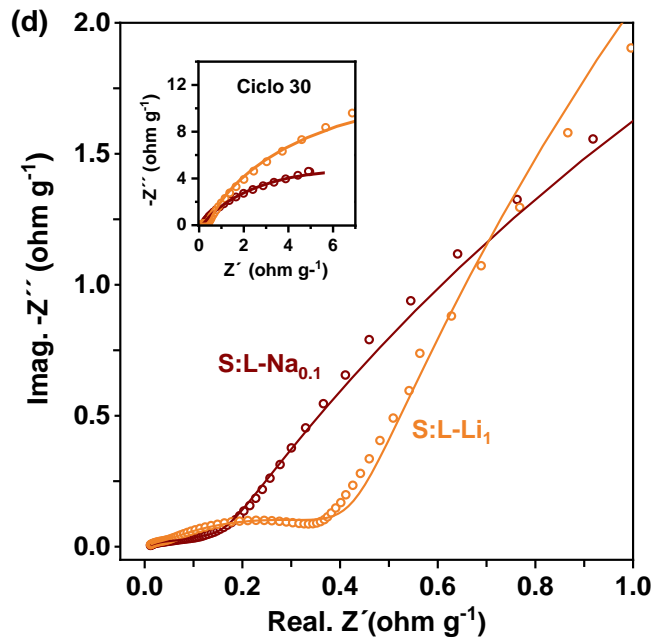
**Figura 9.10.** Perfiles galvanostáticos de carga/descarga de los materiales activos correspondiente a los ciclos (a).1, (b). 2, (c). 10 y (d) 50. Realizados a una velocidad de ciclado de 1C ( $28.1 \text{ mA g}^{-1}$ ) en una ventana de potencial entre 4.8 – 2.0 V vs.  $\text{Li}|\text{Li}^+$ .



Finalmente, para una mejor comprensión del desempeño de los materiales compuestos S:L-Li<sub>1</sub> y S:L-Na<sub>0.1</sub> con el número de ciclos se realizaron ensayos galvanostáticos de carga/descarga durante 100 ciclos y medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica en los ciclos 30, 50 y 100 a 3.4 V vs. Li|Li<sup>+</sup>. En la Figura 9.11.a se muestra el efecto de la retención de la capacidad de descarga con el número de ciclos de las fases compuestas: espinela – capa, las muestras se cargaron/descargaron durante 100 ciclos en un rango potencial de 2-4.8 V vs. Li|Li<sup>+</sup> a 1C (1C = 281 mA g<sup>-1</sup>). Se puede observar que el electrodo compuesto tratado por microondas S:L-Na<sub>0.1</sub> mostró una buena estabilidad con el número de ciclos, exhibiendo una retención de la capacidad del 70% después del ciclo 100 mientras que el electrodo de S:L-Li<sub>1</sub> retuvo el 40% de la capacidad inicial al ciclo 100. En cuanto a los ensayos de EIS, en la Figura 9.11.b y 9.11.c se muestran los gráficos de Nyquist de los compositos S:L-Li<sub>1</sub> y S:L-Na<sub>0.1</sub>, respectivamente realizados en los ciclos 30, 50 y 100 a 3.4 V vs. Li|Li<sup>+</sup>. En ambos casos se evidencia la existencia de tres 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<sub>l</sub>, R<sub>l</sub>). El segundo arco a frecuencias intermedias es asociado a la capacidad de doble capa eléctrica, en paralelo a la resistencia de transferencia de carga posiblemente de la fase Li<sub>2-x</sub>VTiO<sub>4</sub>/C (C<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>) y finalmente el arco a frecuencias altas es asociado a la capacitancia de doble capa eléctrica, en paralelo con la resistencia de transferencia de carga de la fase tipo capa modificada con sodio y sin sodio, L-Na<sub>0.1</sub> y L-Li<sub>1</sub>, respectivamente. (C<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>) [94, 196, 217]. A modo, general en los dos materiales compuestos no se ve un crecimiento significativo en R<sub>1</sub> (resistencia asociada a la fase Li<sub>2-x</sub>VTiO<sub>4</sub>/C) con el número de ciclos, quizás por la similitud en el entorno químico y el recubrimiento con el material carbonoso, el cual le

confiere mayor conductividad electrónica. No obstante,  $R_2$  (resistencia a la fase capa, con y sin sodio), se ve un cambio de la resistencia con el ciclado, posiblemente por las diferencias en el ambiente, mostrando así que hay un efecto por el dopaje con Na en la estructura tipo capa.





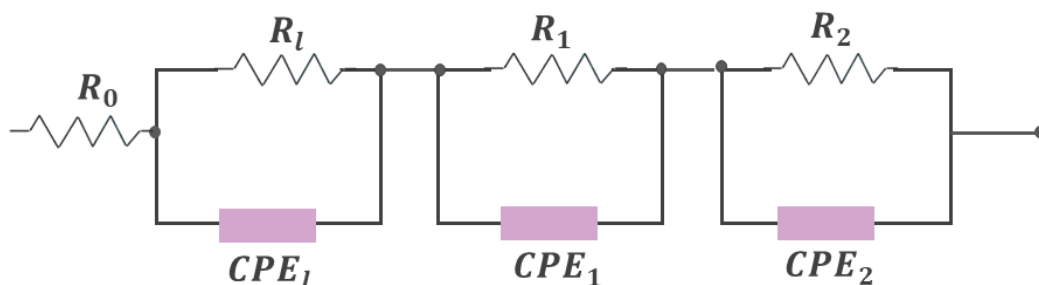
**Figura 9.11.** a) Capacidad de descarga específica de los materiales compuestos ciclados a una velocidad de ciclado de 1C ( $1C = 281 \text{ mA g}^{-1}$ ), realizadas en una ventana de potencial entre  $4.8 - 2.0 \text{ V vs. Li|Li}^+$  durante 100 ciclos. b). Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) realizada durante los ciclos 30, 50 y 100 en la semicelda ciclada a corriente constante de  $281 \text{ mA g}^{-1}$  (1C). (b). S:L-Li<sub>1</sub>, (c) S:L-Na<sub>0.1</sub> y (d) Comparación de gráficas de Nyquist de los materiales compuestos en el ciclo 30. Valores experimentales (puntos), ajuste (líneas).

En la Figura 9.11d se muestra las gráficas de Nyquist de los materiales compuestos S:L-Li<sub>1</sub> y S:L-Na<sub>0.1</sub> en el ciclo 30. Con base en los resultados de EIS se ajustó el circuito equivalente que se muestra en la (Figura 9.12). Las capacitancias efectivas ( $C_{ef}$ ) se calcularon según lo descrito por B. Hirschorn y colaboradores [218]. Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 5.3

**Tabla 5.3:** Parámetros cinéticos calculados del ajuste EIS en el ciclo 30

parámetro	S:L-Li <sub>1</sub>	S:L-Na <sub>0.1</sub>
$R_0$ (ohm g)	$9.05 \times 10^{-03}$	$5.90 \times 10^{-03}$
$R_1$ (ohm g)	$1.20 \times 10^{-02}$	$7.45 \times 10^{-02}$
$C_1$ ef ( $\mu\text{F g}^{-1}$ )	$0.21 \times 10^{03}$	$1.45 \times 10^{03}$
$\tau_1$ (s)	$0.0259 \times 10^{-04}$	$1.08 \times 10^{-04}$
$R_2$ (Ohm g)	$16.4 \times 10^{-02}$	$8.20 \times 10^{-02}$
$C_2$ ef ( $\mu\text{F g}^{-1}$ )	$4.23 \times 10^{04}$	$6.38 \times 10^{04}$
$\tau_2$ (s)	$6.95 \times 10^{-03}$	$5.23 \times 10^{-03}$
$R_3$ (Ohm g)	$2.71 \times 10^{01}$	$1.29 \times 10^{01}$
$C_3$ ef ( $\mu\text{F g}^{-1}$ )	$10.40 \times 10^{05}$	$7.78 \times 10^{05}$
$\tau_3$ (s)	$2.81 \times 10^{01}$	$1.00 \times 10^{01}$
<i>Bondad del ajuste</i>	$2.262 \times 10^{-04}$	$9.22 \times 10^{-04}$

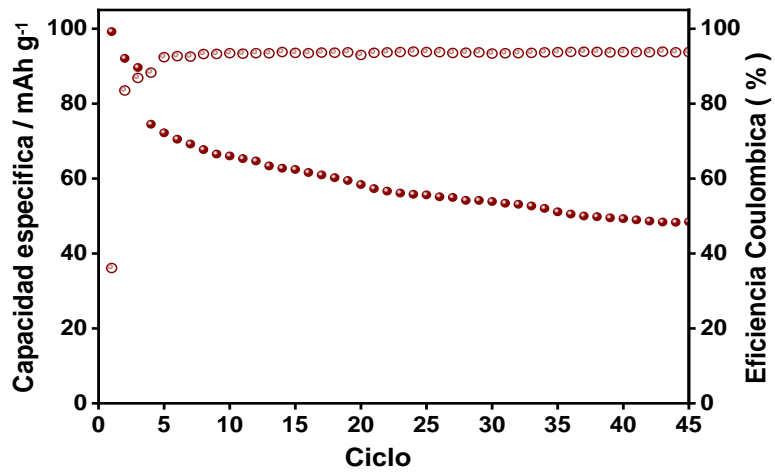
Al realizar una comparación de ambos materiales en el ciclo 30, se encuentra que la constante de tiempo asociadas a los procesos de transferencia de carga de la fase capa ( $\tau_3$ ), es menor para el material compuesto con Na. De igual forma,  $R_3$ , es decir, la resistencia de la transferencia de carga del material tipo capa modificado con Na mostró menores valores que el material sin contenido de Na. Quizás esto refuerce las evidencias observadas en las pruebas de ciclabilidad a altas velocidades de descarga, donde el composito con Na, permitió favorecer la difusión del ion litio a altas corrientes de descarga. Se puede informar que la fase compuesta espinela-capas, S:L-Na<sub>0.1</sub>, fusionada por calentamiento con microondas de forma homogénea mejora la conductividad electrónica del material activo y posiblemente la cinética de intercalación de los iones litio durante la descarga.



**Figura 9.12.** Circuito equivalente para la semicelda correspondiente al ciclo 30 para los materiales compuestos ciclados a ciclados a  $300 \text{ mA g}^{-1}$  (1C).

#### 9.4.2.1. Estudio en celda completa

Para el estudio en celda completa, se empleó la celda tipo botón, modelo CR2031. Para los ensayos se cicló la espinela-capacitancia, S:L-Na<sub>0.1</sub> la cual presentó mejor comportamiento electroquímico con el ánodo de grafito preparado tal como se indicó en la metodología experimental (numeral 9.3.4.3 -ii). Los primeros 3 ciclos se realizaron a una densidad de corriente de  $28.1 \text{ mA g}^{-1}$  (0.1C) para favorecer la formación de la SEI y posteriormente del ciclo 4 al 45 la batería se ciclo a una velocidad de 0.2C en una ventana de potencia 2.0 – 4.6 V. En la Figura 9.13 se muestra la respuesta electroquímica del sistema S:L-Na<sub>0.1</sub> | 1.0 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> EC:DMC 1:2 | grafito. La batería presentó una capacidad de descarga inicial de  $99 \text{ mAhg}^{-1}$  reteniendo alrededor del 57% de la capacidad inicial al ciclo 45. Si bien, el valor reportado es relativamente bajo, se infiere que se deben realizar ajustes en el diseño de la batería, para optimizar la respuesta y alcanzar los valores ya reportado con anterioridad.



**Figura 9.13.** Capacidad de descarga especifica de la bateria S:L-Na<sub>0.1</sub>| 1.0 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub>

EC:DMC 1:2 | grafito, ciclado en una ventana de potencia 2.0 – 4.6 V.



## 9.5. Conclusiones

La caracterización electroquímica muestra que el mejor desempeño se logró en el material compuesto dopado con  $\text{Na}=0.1$  ( $\text{S:L-Na}_{0.1}$ ), tratado térmicamente en microondas a 150W,  $T=180^\circ\text{C}$  y en solvente de tolueno. Mediante la fusión homogénea de las fases espinela  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4/\text{C}$  y  $\text{Na}_{0.1}\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_{0.49}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$  se obtuvo una capacidad de descarga superior y una alta retención de la capacidad en el ciclado debido al incremento en la d-local para este composito.

El control adecuado de los parámetros de operación del microondas (potencia y temperatura) permitió la fusión de las fases espinela-capa, sin precipitación de impurezas y transformaciones estructurales. El material compuesto  $\text{S:L-Na}_{0.1}$  mostró una buena estabilidad durante el ciclado, reteniendo más del 80% de la capacidad inicial al ciclo 50 y 70 % después de 100 ciclos de carga-descarga a una velocidad rápida de descarga (1C) comparado con el material compuesto sin contenido de Na, el cual solo retuvo un 40% de la capacidad inicial al ciclo 100.

Se generó un material de cátodo que presenta una buena respuesta electroquímica a partir de la fase limite espinela  $\text{Li}_{2-x}\text{VTiO}_4$ . Toma fuerza la realización de materiales compuestos a base de V:Ti como cátodos en baterías de Ion-Li, utilizando nuevas rutas y estrategias de síntesis con el objetivo de aumentar la capacidad de descarga del material.

El buen desempeño electroquímico que presentó la heteroestructura  $\text{S:L-Na}_{0.1}$  fusionado por calentamiento por microondas está directamente relacionada con el aumento de la d-local, lo cual, reduce los tiempos de intercalación de  $\text{Li}^+$  en la estructura. El Na podría estar



reduciendo los esfuerzos durante el proceso de intercalación y desintercalación de los iones de litio, minimizando los cambios estructurales irreversibles con el número de ciclos.

## 10. Conclusiones Generales

El proyecto de investigación conllevó al estudio, síntesis y caracterización de nuevos materiales compuestos para cátodos en baterías de Ion-Li, a partir de la espinela  $\text{Li}_x\text{M}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_{4+\delta}$  [ M: Mn y V] y la fase capa  $\text{Li}_z\text{Mn}_{0.5-w}\text{NiTi}_w\text{O}_2$ , dopada parcialmente con  $\text{Na}^+$  para la formación del material compuesto espinela-capas. Las evidencias obtenidas mostraron la influencia de los materiales límites y el efecto sinérgico de las fases combinadas las cuales permitieron incrementar la densidad energética, conductividad, estabilidad en ciclado, eficiencia en la intercalación de iones litio y estabilidad química y estructural del material activo. A modo de resumen, en la tabla 10.1 se presenta el desempeño electroquímico de los materiales objeto de estudio en esta investigación, comparando su respuesta en términos de capacidad específica inicial y retención de la capacidad a un ciclo determinado.

**Tabla 10.1:** Desempeño electroquímico de materiales objeto de investigación

	Material	Electrolito y $\Delta E$ vs. $\text{Li/Li}^+$	C-rate	Capacidad específica / $\text{mAh g}^{-1}$	Capacidad de retención (%) / ciclo
	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	LP30 2.0 - 4.6 V	0.1 C (30.8 mA h g <sup>-1</sup> ) <sup>1)</sup>	97	27 / Ciclo 50
	$\text{LiMn}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_4$			197	27 / Ciclo 50
	<b><math>\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4</math></b>			215	34 / Ciclo 50
	$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$			126	26 / Ciclo 50
	$\text{LiMn}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{O}_4$			95	37 / Ciclo 50
<b>Capítulo 5</b>	<p><b>Observaciones:</b> El material activo, <math>\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4</math>, obtuvo la mayor eficiencia coulombica y capacidad específica inicial, 86% y 215 mA h g<sup>-1</sup> a 30.8 mA g<sup>-1</sup>, respectivamente. Sin embargo, se evidenció un significativo detrimento de la estabilidad durante el ciclado prolongado cuando el cátodo se cicla por debajo de 3.0 V vs. <math>\text{Li Li}^+</math>, debido a la actividad del par redox <math>\text{Mn}^{3+} \text{Mn}^{2+}</math> y la transformación de fase irreversible, cúbica a tetragonal.</p>				

	<p>Para estudios posteriores, se parte de la fase espinela con composición <math>\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4</math> con la finalidad de explorar estrategias que permitan mejorar la respuesta electroquímica del material de cátodo para aplicaciones en baterías de Ion-Li.</p>				
<b>Capítulo 6</b>	$\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$	LP30 3.0 - 4.6 V	0.1 C a 15.0 mAh g <sup>-1</sup>	54.4	80 / Ciclo 50
	<b>LiMn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub>@N – dopado con óxido de grafeno</b>	LP30 3.0 - 4.6 V		139	81 / Ciclo 50
		<b>LiTFSI-LI 3.0 - 4.6 V</b>		150	97 / Ciclo 50
	<p><b>Observaciones:</b> El material compuesto <math>\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4\text{@N}</math>-dopado con óxido de grafeno mostró una retención de la capacidad favorable, al ser ciclado en una ventana de potencial de 3.0 – 4.6 V vs. Li Li<sup>+</sup> utilizando como electrolito el líquido iónico Pyr<sub>1,4</sub>-TFSI. La modificación de la espinela <math>\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4</math> con la matriz carbonosa dopada con N mejora las propiedades electroquímicas del material, tal como la conductividad del sistema y la difusión del ion-Li.</p> <p>Si bien, la capacidad de retención del material mejoró significativamente. La capacidad específica inicial se ve limitada debido a la ventana de potencial en la cual se trabajó. Por ende, El alcance del trabajo va en aumentar dicha capacidad, como a su vez la estabilidad a partir de nuevas modificaciones que minimicen la distorsión Jahn Teller que sufre el material cuando se cicla por debajo de 3.0 V vs. Li Li<sup>+</sup>.</p> <p>Finalmente, la anterior investigación dio pilares significativos en el uso de líquidos iónicos como electrólito de trabajo para aplicaciones en baterías de Ion-Li.</p>				
<b>Capítulo 7</b>	LMTO-650	LP30 2.0 - 4.6 V	0.1 C a 30.8 mAh g <sup>-1</sup>	215	34 / Ciclo 50
	LMTO-750			193	33 / Ciclo 50
	<b>LMTO-850</b>			132	67 / Ciclo 50
	<b>LMTO-950</b>			83	95 / Ciclo 50
	<b>LMTO-1050</b>			76	94 / Ciclo 50
	LMTO-650	LP30	1 C a 308 mA h g <sup>-1</sup>	156	40 / Ciclo 100
	LMTO-750			90	55 / Ciclo 100

	<b>LMTO-850</b>	2.0 - 4.6 V		70	58 / Ciclo 100
	<b>LMTO-950</b>			60	85 / Ciclo 100
	<b>LMTO-1050</b>			59	88 / Ciclo 100
<p><b>Observaciones:</b></p> <p>Composición LMTO: <math>\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4</math></p> <p>Para la composición <math>\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4</math> se evaluó el efecto de la temperatura de síntesis sobre las propiedades estructurales y electroquímicas. El análisis estructural reveló que los materiales activos sintetizados a temperaturas superiores <math>T \geq 850</math> presentan mayor estabilidad estructural, como mayor espaciamiento interplanar (d-spacing), lo que permite una mejor difusión de los iones de litio, facilitando su intercalación a diferentes C-rate.</p> <p>Las espinelas LMTO-950 y LMTO-1050 a <math>30.8 \text{ mA g}^{-1}</math> (0.1 C-rate), lograron retener el 94% y 95%, respectivamente de la capacidad inicial después de 50 ciclos. No obstante, los valores de capacidad especifican inicial son inferiores respecto a los materiales sintetizados a temperaturas inferiores (<math>T \leq 850 \text{ }^\circ\text{C}</math>). Con base en lo anterior, y teniendo como objetivo final, el desarrollo de materiales que presenten capacidades de descarga inicial superior y buena retención de la capacidad, es interesante optimizar el desempeño de la espinela LMTO-850, que tiene una capacidad de descarga inicial buena, aunque moderada retención de la capacidad. De igual manera, dicho material presenta tamaños de partícula en rango nano y micrométrico (800 nm – 1 <math>\mu\text{m}</math>), y tal como fue informado en este proyecto es fundamental para minimizar reacciones secundarias con el electrolito. Por ende, las nuevas estrategias implementadas serán a partir de la espinela sintetizada a <math>T=850^\circ\text{C}</math>.</p>					
	$\text{Na}_0$	LP30	0.1 C a 28.2 $\text{mAh g}^{-1}$	140	98 / Ciclo 50
	$\text{Na}_{0.1}$			168.5	99 / Ciclo 50
	$\text{Na}_{0.2}$			2.0 - 4.9 V	182

Capítulo	Na <sub>0.5</sub>			177	70 / Ciclo 50										
<p data-bbox="293 258 315 285">8</p> <p data-bbox="396 268 607 296"><b>Observaciones:</b></p> <p data-bbox="396 352 727 380">Composición espinela-capa:</p> <p data-bbox="396 422 1138 449"><math>\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2 \cdot 0.5 \text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4</math> [X=0, 0.1, 0.2, 0.5]</p> <p data-bbox="396 527 1398 957">Se encontró que la composición Na<sub>0.1</sub> presentó una buena correlación entre capacidad específica de descarga y retención de la estabilidad con el ciclado, mostrando así, capacidades de descarga inicial de 168.5 mA h g<sup>-1</sup> a 0.1 C, reteniendo alrededor del 99.0% de la capacidad inicial en el ciclo 50 y del 93% de la capacidad inicial en el ciclo 100. A altas velocidades de descarga (1C), entregó una capacidad de descarga máxima de 128 mA h g<sup>-1</sup> en ciclo 8, reteniendo alrededor más del 85% de capacidad al ciclo 100.</p> <p data-bbox="396 1035 1398 1535">El nuevo material compuesto, presentó resultados superiores en cuanto a la estabilidad en el ciclado frente a la espinela LiMn<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> pura. Los resultados indican que la incorporación de Na<sup>+</sup>, contribuye a aumentar la capacidad de descarga y mejorar el rendimiento de ciclado en la heteroestructura capa-espinela, debido que reduce los esfuerzos durante el proceso de intercalación y desintercalación de los iones de litio, minimizando los cambios estructurales irreversibles con el número de ciclos. Así, al poseer interesantes propiedades en la estabilidad cíclica creemos que este material podría ser un potencial cátodo para el desarrollo de baterías recargables.</p> <p data-bbox="396 1612 1398 1772">De las evidencias obtenidas con anterioridad, se logra determinar que la relación óptima de Na<sup>+</sup> es X= 0.1 en la composición espinela – capa. Relación que es utilizada en el capítulo 9.</p>															
	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="456 1812 563 1839">S-LVTO</td> <td data-bbox="695 1812 764 1839">LP30</td> <td data-bbox="862 1812 984 1873">1 C a 30.0 mAh g<sup>-1</sup></td> <td data-bbox="1097 1812 1130 1839">71</td> <td data-bbox="1292 1812 1325 1839">88</td> </tr> <tr> <td data-bbox="477 1845 542 1873">L-Li<sub>1</sub></td> <td></td> <td></td> <td data-bbox="1097 1845 1138 1873">120</td> <td data-bbox="1292 1845 1325 1873">33</td> </tr> </table>	S-LVTO	LP30	1 C a 30.0 mAh g <sup>-1</sup>	71	88	L-Li <sub>1</sub>			120	33				
S-LVTO	LP30	1 C a 30.0 mAh g <sup>-1</sup>	71	88											
L-Li <sub>1</sub>			120	33											

Capítulo	L-Na <sub>0.1</sub>	2.0 - 4.8 V		193	57	
	9			S:L-Li <sub>1</sub>	135	61
				S:L-Na <sub>0.1</sub>	169	80
<p><b>Observaciones:</b></p> <p>Composición espinela (S): Li<sub>2-x</sub>VTiO<sub>4</sub>/C</p> <p>Composición Capa (L): Li<sub>1-y</sub>Na<sub>y</sub>Mn<sub>0.49</sub>Ni<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub> [y= 0, 0.1]</p> <p>Composición espinela – capa: S:L [x= 2; y= 0, 0.1]</p> <p>La caracterización electroquímica mostró que el mejor desempeño se logró en el material compuesto dopado con Na=0.1 (S:L-Na<sub>0.1</sub>), tratado térmicamente en microondas a 150W, T=180°C y en solvente de tolueno. El control adecuado de los parámetros de operación del microondas (potencia y temperatura) permitió la fusión de las fases espinela-capa, sin precipitación de impurezas y transformaciones estructurales. El material compuesto S:L-Na<sub>0.1</sub> mostró una buena estabilidad durante el ciclado, reteniendo más del 80% de la capacidad inicial al ciclo 50 y 70 % después de 100 ciclos de carga-descarga a una velocidad rápida de descarga (1C) comparado con el material compuesto sin contenido de Na, el cual solo retuvo un 40% de la capacidad inicial al ciclo 100.</p> <p>Se generó un material de cátodo que presentó una buena respuesta electroquímica a partir de la fase limite espinela Li<sub>2-x</sub>VTiO<sub>4</sub>. Es bien sabido, que la fase tipo espinela a base de vanadio (Li<sub>2-x</sub>VTiO<sub>4</sub>) ha sido muy poco estudiada como cátodo en baterías de ion-Li, debido a la pobre capacidad de descarga y moderada reversibilidad. Por ende, toma fuerza la realización de materiales compuestos a base de V:Ti como cátodos en baterías de Ion-Li, utilizando nuevas rutas y estrategias de síntesis con el objetivo de aumentar la capacidad de descarga del material.</p>						

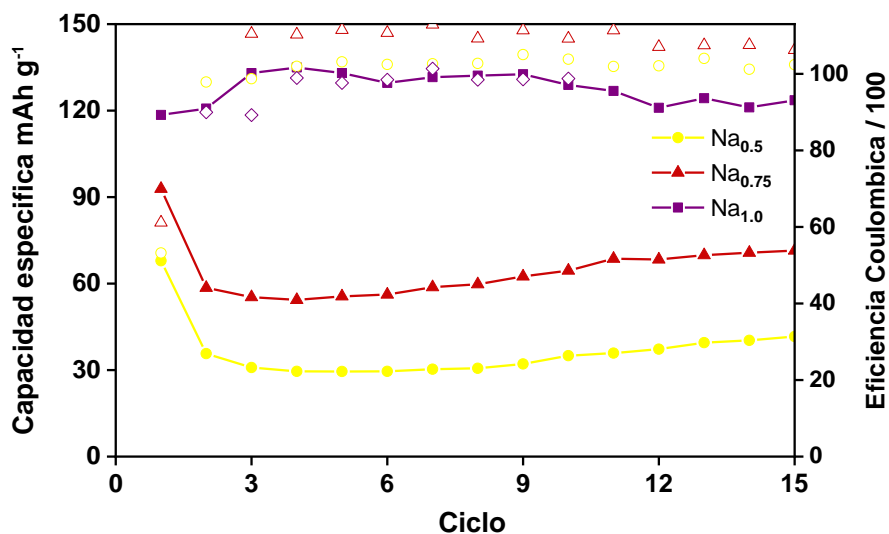
Nota: En la tabla se subraya el material que mostró mejor comportamiento electroquímico en términos de capacidad inicial y retención de la capacidad. Finalmente, en la tabla se incluye una conclusión general de los aportes más significativos de cada capítulo.

## 11. Trabajos futuros

- En cuanto a los materiales compuestos dopados con Na (capítulo 4 y 5), que a priori mostraron una buena capacidad específica de descarga cuando fueron ciclados a altas velocidades de corriente, es importante realizar ciclos de carga/descarga de larga duración (500 - 1000 ciclos).
- Los materiales activos, con estructura tipo espinela y morfología de octaedros truncados, sintetizados a  $T \geq 950^\circ\text{C}$ , mostraron una muy buena retención en la capacidad con el número de ciclos, pero moderada capacidad específica de descarga (capítulo 3). En este sentido, sería interesante estudiar estrategias para aumentar la capacidad específica inicial a partir de dopajes con cationes activos electroquímicamente.
- Sabemos que los materiales activos con estructura espinela-capas y modificados con Na a partir de fusión mecánica por molienda en seco (capítulo 4) y calentamiento por microondas (capítulo 5), mostraron buen comportamiento electroquímico como cátodo en baterías de ion-Li. Por ende, como parte de la comprensión del mecanismo de inserción/desinserción de los iones litio durante los procesos de carga/descarga es necesario estudiar a fondo las transformaciones topotácticas de fase mediante ensayos In-situ de difracción de rayos X y XPS.
- A partir de la metodología propuesta para la síntesis de la espinela-capas por fusión mecánica por molienda en seco se exploró el diseño de nuevas heteroestructuras  $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4\text{-Li}_{1-z}\text{Na}_z\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  (variando  $z = 0.5, 0.75, 1.0$ ) como material activo para aplicaciones en baterías de Ion-Na. En la figura 6.1 se muestra la retención de la capacidad específica con el ciclado. Observando que el compuesto S:L-Na<sub>1</sub> mostró un resultado de



capacidad específica inicial muy interesante. Por ende, es necesario realizar más estudio para explorar el desempeño electroquímico del cátodo en términos de estabilidad a largos ciclados y retención de la capacidad a altas corrientes de descarga.



**Figura 6.1.** Capacidad específica de descarga de los materiales activos  $0.5\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4 - 0.5\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  [ $y = 0.5; 0.75; 1.0$ ] ciclados a una corriente constante de  $15.0 \text{ mA g}^{-1}$  ( $0.1\text{C}$ ) entre  $4.4 - 2.0 \text{ V vs. Na|Na}^+$  en  $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaPF}_6 \text{ EC: DMC}$ .

- En la conformación del material compuesto S:L-Li<sub>1</sub> fusionado por microondas se observó partículas aisladas de fase espinela y capa. Por ende, es necesario evaluar los tiempos de fusión de calentamiento por microondas, explorando valores entre 6 y 10 min para la obtención homogénea de la heteroestructura espinela-capas.
- Se deben realizar ajustes en el diseño de la batería armada en celda entera, con la intención de optimizar la respuesta electroquímica del material de cátodo

## 12. Eventos científicos

Como parte de los procesos de difusión y socialización de los resultados producto de la investigación el trabajo se presentó en diferentes congresos nacionales e internacionales:

- IV Congreso Colombiano De Electroquímica; 5 – 9 de octubre de 2020, Medellín-Antioquia. Trabajo presentado en modalidad oral: Evaluación electroquímica de la espinela  $\text{LiMn}_{1,8}\text{Ti}_2\text{O}_4$  @N-grafeno como potencial cátodo para baterías de ion-Li.
- PRiME 2020 (ECS, ECSJ, & KECS Joint Meeting) (Batteries and Energy Storage); 07 de octubre de 2020. Trabajo presentado en modalidad Poster: Electrochemical Behaviour of High Specific Capacity Spinel  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  As Cathode Material for Li-Ion Batteries.
- XXIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, SIBAE 2020; diciembre 2020, Montevideo-Uruguay. Trabajo presentado en modalidad Oral: Evaluación Del Comportamiento Electroquímico De La Espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  Como Cátodo En Baterías De Ion-Litio.
- XXV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, SIBAE 2022; 3 – 06 de abril de 2022, Congreso virtual, México. Trabajo presentado en modalidad Oral: Na-Capa – Espinela como promisorio material de cátodo para el desarrollo de baterías de Ion-Litio de alta estabilidad.
- 241st ECS Meeting, 29 de mayo – 2 de junio de 2022. Vancouver - Canadá Trabajo presentado en modalidad oral:  $(1-x)\text{LiNaMTiO}_x\text{LiMTiO}$  layered-Spinel Nanoparticles As

Promising Dual Positive Electrode for Lithium-Ion Batteries and Sodium-Ion Batteries (162687).

➤ V Congreso Colombiano de Electroquímica - V CCEQ, VIII Seminario Internacional de Química Aplicada – VIII SEQUIAMAZ; 03 – 07 de octubre 2022. Florencia – Caquetá. Trabajo presentado en modalidad oral: "Desarrollo de Heteroestructura “capa-espinela” como promisorio material de cátodo para baterías de Ion-Litio.

### 13. Artículos publicados y en proceso de publicación

Electrochemical Behaviour of High Specific Capacity Spinel  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  As Cathode Material for Li-Ion Batteries. Nerly Liliana Mosquera, Franky Esteban Bedoya, Jorge Calderon. ECS Meeting Abstracts. Vol. ECS Meeting Abstracts; Issue: 1; Pages: 82; Publisher:IOP Publishing; Volume MA2020-02. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/MA2020-02182mtgabs>

Capacity Fading of High specific capacity spinel  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  as cathode material for Li-ion batteries. Nerly Mosquera, Franky Bedoya-Lora, Victoria Vásquez, Ferley Vásquez, Jorge Calderón. Journal of Applied Electrochemistry. Vol 62, pp. 1419–1435 (2021). DOI:10.1007/s10800-021-01582-w.

Energy Storage Enhancement of  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @N-doped graphene oxide in Organic and Ionic Liquid Electrolytes. Nerly Mosquera, Susana Chauque, Roberto M. Torresi and Jorge A. Calderón Electrochimica Acta. Vol 449, (2023) 142210. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142210>.

Effect of synthesis temperature on the cycling performance of  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  spinel. cathode for lithium-ion batteries. Nerly Mosquera and Jorge Calderón. Artículo a someter

Publicaciones en preparación:

$(1-x)\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$  x  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$  layered-Spinel Nanoparticles As Promising Dual Positive Electrode for Lithium-Ion Batteries and Sodium-Ion Batteries. En redacción. Nerly Mosquera and Jorge Calderón.

Derechos de autor de N. Liliana Mosquera 2023. Todos los derechos reservados

## Referencias

1. Larcher, D. Tarascon J (2015) Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nat Chem* 7:19–29. <https://doi.org/10.1038/nchem.2085>
2. Girishkumar G (2010) Lithium–Air Battery: Promise and Challenges. *J Phys Chem Lett* 1:2193–2203. <https://doi.org/10.1021/jz1005384>
3. Dresselhaus M (2001) Alternative energy technologies. *Nature* 414:332–337. <https://doi.org/10.1038/35104599>
4. Scrosati B, Garche J (2010) Lithium batteries: Status, prospects and future. *J Power Sources* 195:2419–2430. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>
5. Rodrigues MTF, Lin X, Gullapalli H, et al (2016) Rate limiting activity of charge transfer during lithiation from ionic liquids. *J Power Sources* 330:84–91. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.119>
6. Uddin MJ, Alaboina PK, Cho SJ (2017) Nanostructured cathode materials synthesis for lithium-ion batteries. *Mater Today Energy* 5:138–157. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2017.06.008>
7. Luo D, Fang S, Tamiya Y, et al (2016) Countering the Segregation of Transition-Metal Ions in  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  Cathode for Ultralong Life and High-Energy Li-Ion Batteries. *Small* 4421–4430. <https://doi.org/10.1002/sml.201601923>
8. Deng D (2015) Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges. *Energy Sci Eng* 3:385–418. <https://doi.org/10.1002/ese3.95>

9. Xu J, Su D, Bao W, et al (2016) Rose flower-like NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with hierarchically porous structures for highly reversible lithium storage. *J Alloys Compd* 684:691–698. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.252>
10. Fergus JW (2010) Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *J Power Sources* 195:939–954. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.089>
11. Luo M, Yu H, Lan H, et al (2017) Synthesis and electrochemical characteristics of isostructural LiMTiO<sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co). *Ceram Int* 43:5728–5733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.114>
12. Vu NH, Unithrattil S, Hoang VH, et al (2017) Template-engaged synthesis of spinel-layered Li<sub>1.5</sub>MnTiO<sub>4+δ</sub> nanorods as a cathode material for Li-ion batteries. *J Power Sources* 355:134–139. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2017.04.055>
14. Liu J, Du C, Lin Y, et al (2015) Synthesis and performance of LiVTiO<sub>4</sub>/C as a new anode material for lithium-ion battery. *J Alloys Compd* 622:250–253. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.10.059>
14. Barker J, Saidi MY, Swoyer JL (2004) Electrochemical insertion properties of lithium vanadium titanate, LiVTiO<sub>4</sub>. *Solid State Ion* 167:413–418. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2003.09.009>
15. Chiba K, Taguchi N, Shikano M, Sakaebe H (2016) NaLiNiMnO as a new positive electrode material for lithium-ion batteries. *J Power Sources* 311:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.008>
16. Xu J, Lee DH, Clément RJ, et al (2014) Identifying the Critical Role of Li Substitution in P2-Na<sub>x</sub>[Li<sub>y</sub>Ni<sub>z</sub>Mn<sub>1-y-z</sub>]O<sub>2</sub> (0 < x, y, z < 1) Intercalation Cathode. *Chemistry of Materials* 26:1260–1269. <https://doi.org/10.1021/cm403855t>

17. G. Tomás VJ (2015) Integración de las energías renovables no convencionales en Colombia. Bogotá - Colombia
18. Julien. C, Mauger. A, Vijn. A ZaghikK (1999) Lithium batteries
19. Goodenough JB, Kim Y (2010) Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chemistry of Materials* 22:587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>
20. Lu. J WuTAmineK (2017) State-of-the-art characterization techniques for advanced lithium-ion batteries. *Nat Energy* 2:. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.11>
21. A. Gholam, Y. Oumellal J, Tarascon (2010) (12) United States Patent. 1
22. Zhao. R, Zhang. Si, Liu. J GuJ (2015) A review of thermal performance improving methods of lithium ion battery: Electrode modification and thermal management system. *J Power Sources* 299:557–577. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.001>
23. Kim JG, Son B, Mukherjee S, et al (2015) A review of lithium and non-lithium based solid state batteries. *J Power Sources* 282:299–322
24. Whittingham MS (2004) Lithium batteries and cathode materials. *Chem Rev* 104:4271–4301. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
25. Nitta N, Wu F, Lee JT, Yushin G (2015) Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* 18:252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
26. Schipper F, Erickson EM, Erk C, et al (2017) Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes. *J Electrochem Soc* 164:A6220–A6228. <https://doi.org/10.1149/2.0351701jes>



27. Julien CM, Mauger A, Zaghbi K, Groult H (2014) Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. 132–154. <https://doi.org/10.3390/inorganics2020132>
28. Lyu Y, Wu X, Wang K, et al (2021) An Overview on the Advances of LiCoO<sub>2</sub> Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Adv Energy Mater* 11
29. Zhao J, Wang Z, Guo H, Li X (2017) Enhanced electrochemical properties of LiNiO<sub>2</sub>-based cathode materials by nanoscale manganese carbonate treatment. *Appl Surf Sci* 403:426–434. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.01.089>
30. Song MY, Kim HU, Park HR (2014) Electrochemical properties of LiNiO<sub>2</sub> cathode after TiO<sub>2</sub> or ZnO addition. *Ceram Int* 40:4219–4224. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.084>
31. Ko HS, Kim JH, Wang J, Lee JD (2017) Co/Ti co-substituted layered LiNiO<sub>2</sub> prepared using a concentration gradient method as an effective cathode material for Li-ion batteries. *J Power Sources* 372:107–115. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.021>
32. Nishida Y, Nakane K, Satoh T (1997) Synthesis and properties of gallium-doped LiNiO<sub>2</sub> as the cathode material for lithium secondary batteries. *J Power Sources* 68:561–564. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02535-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02535-4)
33. Goodenough JB (2007) Cathode materials: A personal perspective. *J Power Sources* 174:996–1000. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2007.06.217>
34. Goodenough JB, Park K-S (2013) The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J Am Chem Soc* 135:1167–1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>

35. Daniel C, Mohanty D, Li J, Wood DL (2014) Cathode materials review. In: AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics Inc., pp 26–43
36. Sarkar S, Mitra S (2014) Carbon coated submicron sized-LiFePO<sub>4</sub>: Improved high rate performance lithium battery cathode. *Energy Procedia* 54:718–724. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.312>
37. Ding Y, Jiang Y, Xu F, et al (2010) Preparation of nano-structured LiFePO<sub>4</sub>/graphene composites by co-precipitation method. *Electrochem commun* 12:10–13. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.10.023>
38. Kulka A, Baster D, Dudek M, et al (2013) Electrochemical properties of chemically modified phosphoolivines as cathode materials for Li-ion batteries
39. Martinez J (2008) Sintetización e incorporación de la fase Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> en varistores cerámicos basados en SnO<sub>2</sub>. (Tesis para optar al título de doctor en Ingeniería de Materiales). Departamento de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Universidad Autónoma de Nuevo León, México
40. Navrotsky, a. Kleppa OJ (1967) The thermodynamics of cation distributions in simple spinels. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 29:2701–2714. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80008-3](https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80008-3)
41. Andreozzi, G. Princivalle F (2002) Kinetics of cation ordering in synthetic MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. *American Mineralogist* 87:838–844. <https://doi.org/10.2138/am-2002-0705>
42. Li, Y. Wu, M. Ouyang C (2015) The structural and electronic properties of spinel MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bulk and low-index surfaces: From first principles studies. *Appl Surf Sci* 349:510–515. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.016>

43. Chen R, Knapp M, Yavuz M, et al (2014) Reversible Li + Storage in a LiMnTiO<sub>4</sub> Spinel and Its Structural Transition Mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry C* 118:12608–12616. <https://doi.org/10.1021/jp501618n>
44. Lee H-W, Muralidharan P, Ruffo R, et al (2010) Ultrathin Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowires as High Power Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Nano Lett* 10:3852–3856. <https://doi.org/10.1021/nl101047f>
45. Ullah A, Majid A, Rani N (2018) A review on first principles based studies for improvement of cathode material of lithium ion batteries. *Journal of Energy Chemistry* 27:219–237. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.09.007>
46. Yamada A, Tanaka M, Tanaka K, Sekai K (1999) Jahn–Teller instability in spinel Li–Mn–O. *J Power Sources* 81–82:73–78. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00106-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00106-8)
47. Ouyang CY, Shi SQ, Lei MS (2009) Jahn-Teller distortion and electronic structure of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *J Alloys Compd* 474:370–374. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.123>
48. Yu H, Qian S, Yan L, et al (2016) Observation of the lithium storage behavior in LiCrTiO<sub>4</sub> via in-situ and ex-situ techniques. *Electrochim Acta* 212:84–94. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.06.158>
49. Arillo MA, Cuello G, López ML, et al (2005) Structural characterisation and physical properties of LiMMnO<sub>4</sub> (M=Cr, Ti) spinels. *Solid State Sci* 7:25–32. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.10.022>
50. Wang S, Yang J, Wu X, et al (2014) Toward high capacity and stable manganese-spinel electrode materials: A case study of Ti-substituted system. *J Power Sources* 245:570–578. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2013.07.021>

51. Kalathil AK, Arunkumar P, Kim DH, et al (2015) Influence of  $Ti^{4+}$  on the Electrochemical Performance of Li-Rich Layered Oxides - High Power and Long Cycle Life of  $Li_2Ru_{1-x}Ti_xO_3$  Cathodes. *ACS Appl Mater Interfaces* 7:7118–7128. <https://doi.org/10.1021/am507951x>
52. Bao Y, Zhang X, Zhang X, et al (2016) Free-standing and flexible  $LiMnTiO_4$ /carbon nanotube cathodes for high performance lithium ion batteries. *J Power Sources* 321:120–125. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.121>
53. Zheng J, Gu M, Xiao J, et al (2013) Corrosion/fragmentation of layered composite cathode and related capacity/voltage fading during cycling process. *Nano Lett* 13:3824–3830. <https://doi.org/10.1021/nl401849t>
54. Gu M, Zheng J, Belharouak I, Wu H (2013) Formation of the Spinel Phase in the Layered Composite Cathode Used in Li-Ion Batteries. *ACS Nano* 7:760–767
55. Kim JS, Johnson CS, Vaughey JT, et al (2004) Electrochemical and structural properties of  $xLi_2M'O_3 \cdot (1-x)LiMn_0.5Ni_0.5O_2$  electrodes for lithium batteries ( $M' = Ti, Mn, Zr; 0 \leq x \leq 0.3$ ). *Chemistry of Materials* 16:1996–2006. <https://doi.org/10.1021/cm0306461>
56. R. Dominko, C. Vidal-Abraca Garrido, M. Bele, M. Kuezma, I. Arcon MGP (2010) 2010- Dominko, Electrochemical characteristics of  $Li_{2-x}VTiO_4$  rock salt phase in Li-Ion Batteries.pdf. *J Power Sources*
57. Vu NH, Arunkumar P, Im W bin (2017) High - performance spinel - rich  $Li_{1.5}MnTiO_4$  ultralong nanofibers as cathode materials for Li-ion batteries. *Nature Publishing Group* 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep45579>

58. Vu. N SUnithrattil, V Hoang (2017) Template-engaged synthesis of spinel-layered  $\text{Li}_{1.5}\text{MnTiO}_4+\Delta$ nanorods as a cathode material for Li-ion batteries. *J Power Sources* 355:134–139. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.055>
59. Vu NH, Arunkumar P, Won S, et al (2017) Effects of excess Li on the structure and electrochemical performance of  $\text{Li}_{1+z}\text{MnTiO}_4+\delta$ cathode for Li-ion batteries. *Electrochim Acta* 225:458–466. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.180>
60. Xu G, Liu Z, Zhang C, et al (2015) Strategies for improving the cyclability and thermo-stability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -based batteries at elevated temperatures. *J Mater Chem A Mater* 3:4092–4123. <https://doi.org/10.1039/c4ta06264g>
61. M.M. Thackeray, Johnson PJ, de Picciotto LA (1984) Electrochemical extraction of Lithium From  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Mater Res Bull* 19:179–187. [https://doi.org/doi:10.1016/0025-5408\(84\)90088-6](https://doi.org/doi:10.1016/0025-5408(84)90088-6)
62. Kesavan T, Senthil C, Sasidharan M (2018) Solvothermally synthesized Ti-rich  $\text{LiMnTiO}_4$  as cathode material for high Li storage. *J Mater Sci* 53:4406–4416. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1819-6>
63. Thackeray MM (1997) Manganese oxides for lithium batteries. *Progress in Solid State Chemistry* 25:1–71. [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(97\)81003-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(97)81003-5)
64. Mishra SK, Ceder G (1999) Structural stability of lithium manganese oxides. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 59:6120–6130. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.6120>
65. Okubo M, Mizuno Y, Yamada H, et al (2010) Fast Li-Ion Insertion into Nanosized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  without Domain Boundaries. *ACS Nano* 4:741–752. <https://doi.org/10.1021/nn9012065>

66. Lee YS, Lee H joo, Yoshio M (2001) New findings: Structural changes in  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ . *Electrochem commun* 3:20–23. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(00\)00140-5](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00140-5)
67. Zhang X, Yang M, Zhao X, et al (2015) The spinel phase  $\text{LiMnTiO}_4$  as a potential cathode for rechargeable lithium ion batteries. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 26:6366–6372. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3224-8>
68. Chen R, Knapp M, Yavuz M, et al (2015) Nanoscale spinel  $\text{LiFeTiO}_4$  for intercalation pseudocapacitive Li + storage. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17:1482–1488. <https://doi.org/10.1039/c4cp04655b>
69. Prabakaran SRS, Michael MS, Ikuta H, et al (2004)  $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$  - A new positive electrode for lithium batteries: Soft-chemistry synthesis and electrochemical characterization. *Solid State Ion* 172:39–45. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.01.036>
70. Luo M, Yu H, Lan H, et al (2017) Synthesis and electrochemical characteristics of isostructural  $\text{LiMTiO}_4$  (M = Mn, Fe, Co). *Ceram Int* 43:5728–5733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.114>
71. Schmidt JP, Chrobak T, Ender M, et al (2011) Studies on  $\text{LiFePO}_4$  as cathode material using impedance spectroscopy. *J Power Sources* 196:5342–5348. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.121>
72. Schichlein H, Müller AC, Voigts M, et al (2002) Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells. *J Appl Electrochem* 32:875–882. <https://doi.org/10.1023/A:1020599525160>
73. Wan TH, Saccoccio M, Chen C, Ciucci F (2015) Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution:

Implementing Radial Basis Functions with DRTtools. *Electrochim Acta* 184:483–499.  
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2015.09.097>

74. Hirschorn B, Orazem ME, Tribollet B, et al (2010) Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochim Acta* 55:6218–6227. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>

75. Diefallah E-HHM (1992) Kinetic analysis of thermal decomposition reactions. Part VI. Thermal decomposition of manganese(II) acetate tetrahydrate. *Thermochim Acta* 202:1–16. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)85144-K](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)85144-K)

76. Tanaka H (1984) The kinetic study of thermal dehydration of oxalic acid dihydrate. *Journal of thermal analysis* 29:1115–1122.  
<https://doi.org/10.1007/BF02188864>

77. Ramana C v, Massot M, Julien CM (2005) XPS and Raman spectroscopic characterization of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinels †. *Surf Coat Technol* 37:412–416.  
<https://doi.org/10.1002/sia.2022>

78. Julien CMM, Massot M (2003) Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel. *Materials Science and Engineering: B* 97:217–230. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00582-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00582-2)

79. Chakrabarti S, Thakur AK, Biswas K (2016) Raman and FTIR spectroscopy study of  $\text{LiFeTiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$ . *Ionics (Kiel)* 22:2045–2057.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1740-z>

80. Liu T, Dai A, Lu J, et al (2019) Correlation between manganese dissolution and dynamic phase stability in spinel-based lithium-ion battery. *Nat Commun* 10:4721. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12626-3>

81. Hwang BM, Kim SJ, Lee YW, et al (2013) Mesoporous spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanomaterial as a cathode for high-performance lithium ion batteries. *Int J Electrochem Sci* 8:9449–9458
82. Jiao F, Bao J, Hill AH, Bruce PG (2008) Synthesis of Ordered Mesoporous Li–Mn–O Spinel as a Positive Electrode for Rechargeable Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* 47:9711–9716. <https://doi.org/10.1002/anie.200803431>
83. Guyomard D, Tarascon JM (1992) Li Metal-Free Rechargeable  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /Carbon Cells: Their Understanding and Optimization. *Journal of The Electrochemical Society* 139:937–948. <https://doi.org/10.1149/1.2069372>
84. Feng L, Chang Y, Wu L, Lu T (1996) Electrochemical behaviour of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as positive electrode in rechargeable lithium cells. *J Power Sources* 63:149–152. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02458-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02458-5)
85. Ohzuku T, Kitagawa M, Hirai T (1990) Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell: III. X-Ray Diffractational Study on the Reduction of Spinel-Related Manganese Dioxide. *J Electrochem Soc* 137:769–775. <https://doi.org/10.1149/1.2086552>
86. Parvathy S, Ranjusha R, Sujith K, et al (2012) Cycling performance of nanocrystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films via electrophoresis. *J Nanomater* 2012:259684. <https://doi.org/10.1155/2012/259684>
87. Feng L, Chang Y, Wu L, Lu T Electrochemical behaviour of spine1  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as positive electrode in rechargeable lithium cells



88. Eftekhari A (2003) On the fractal study of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode surface. *Electrochim Acta* 48:2831–2839. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00426-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00426-2)
89. Biesinger MC, Lau LWM, Gerson AR, Smart RSC (2010) Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl Surf Sci* 257:887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>
90. Shaju KM, Ramanujachary K v, Lofland SE, et al (2003) Spectral magnetic and electrochemical studies of layered manganese oxides with P2 and O2 structure. *J Mater Chem* 13:2633–2640. <https://doi.org/10.1039/B301043K>
91. Wu QH, Xu JM, Zhuang QC, Sun SG (2006) X-ray photoelectron spectroscopy of  $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  (M= Ni, Fe and Ti). *Solid State Ion* 177:1483–1488. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.06.020>
92. Rabbani A, Ayatollahi S (2015) Comparing three image processing algorithms to estimate the grain-size distribution of porous rocks from binary 2D images and sensitivity analysis of the grain overlapping degree. *Special Topics and Reviews in Porous Media* 6:71–89. <https://doi.org/10.1615/SpecialTopicsRevPorousMedia.v6.i1.60>
93. Levi MD, Aurbach D (1997) Simultaneous Measurements and Modeling of the Electrochemical Impedance and the Cyclic Voltammetric Characteristics of Graphite Electrodes Doped with Lithium. *J Phys Chem B* 101:4630–4640. <https://doi.org/10.1021/jp9701909>
94. Xiong L, Xu Y, Zhang C, et al (2011) Electrochemical properties of tetravalent Ti-doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Journal of Solid State Electrochemistry* 15:1263–1269. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1195-5>

95. Soon J, Lee TJ, Kim H seung, et al (2017) Copper Oxide as a Hydrogen Fluoride Scavenger for High-Voltage  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$  Positive Electrode. *J Electrochem Soc* 164:A2677–A2682. <https://doi.org/10.1149/2.1641712jes>
96. Kannan AM, Rabenberg L, Manthiram A (2003) High Capacity Surface-Modified  $\text{LiCoO}_2$  Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters* 6:A16–A18. <https://doi.org/10.1149/1.1526782>
97. Beitollahi, H. Ghofrani, S Alizadeh, R. Hosseinzadeh R (2015) Preparation, Characterization and Electrochemical Application of  $\text{ZnO-CuO}$  Nanoplates for Voltammetric Determination of Captopril and Tryptophan Using Modified Carbon Paste Electrode. *Electroanalysis* 27:1742–1749. <https://doi.org/10.1002/elan.201500016>
98. Vásquez FA, Thomas JE, Calderón JA (2020) Enhanced rate capability of lithium deficient spinel via controlling cooling rate. *Solid State Ion* 345:115199. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115199>
99. Shim J-H, Lee J, Han SY, Lee S (2015) Synergistic effects of coating and doping for lithium ion battery cathode materials: synthesis and characterization of lithium titanate-coated  $\text{LiCoO}_2$  with Mg doping. *Electrochim Acta* 186:201–208. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2015.10.135>
100. Yi TF, Wei TT, Li Y, et al (2020) Efforts on enhancing the Li-ion diffusion coefficient and electronic conductivity of titanate-based anode materials for advanced Li-ion batteries. *Energy Storage Mater* 26:165–197. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.042>
101. Kalhoff J, Eshetu G, Bresser D (2015) Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives. 2154–2175. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500284>

102. Fan E, Li L, Wang Z, et al (2020) Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects. *Chem Rev* 120:7020–7063. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00535>
103. Pagot G, Bertasi F, Nawn G, et al (2015) High-Performance Olivine for Lithium Batteries: Effects of Ni/Co Doping on the Properties of  $\text{LiFe}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{PO}_4$  Cathodes. *Adv Funct Mater* 25:4032–4037. <https://doi.org/10.1002/adfm.201501167>
104. Zheng J, Myeong S, Cho W, et al (2017) Li- and Mn-Rich Cathode Materials: Challenges to Commercialization. *Adv Energy Mater* 7:. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601284>
105. Lee HJ, Brown Z, Zhao Y, et al (2021) Ordered  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Cathode in Bis(fluorosulfonyl)imide-Based Ionic Liquid Electrolyte: Importance of the Cathode–Electrolyte Interphase. *Chem Lett* 33:1238–1248. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04014>
106. Hung N, Dao V, Van HN, Thanh L (2020) Spinel-layered  $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$  p z nanofibers as cathode materials for Li-ion batteries. *Solid State Sciencesstate sciences* 103:106178
107. Uribe-Grajales LM, Vásquez-Arroyave FA, Thomas JE, Calderón-Gutiérrez JA (2018) Evaluation of the effect of the synthesis method on the performance of manganese spinel as cathode material in lithium-ion batteries. *Revista Facultad de Ingenieria* 41–49. <https://doi.org/10.17533/udea.redin.n87a06>
108. Amigues AM, Glass HFJ, Dutton SE (2016)  $\text{LiMnTiO}_4$  with the  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  Structure as a Positive Electrode for Lithium-Ion Batteries. *J Electrochem Soc* 163:A396–A400. <https://doi.org/10.1149/2.0231603jes>

109. Mosquera N, Bedoya-Lora F, Vásquez V, et al (2021) Capacity fading of high specific capacity spinel  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  as cathode material for Li-ion batteries. *J Appl Electrochem* 51:1419–1435. <https://doi.org/10.1007/s10800-021-01582-w>
110. Jianliang cheng;, Xinhai Li;, Zhenjiang He, et al (2016) Significant improved electrochemical performance of layered  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$  via graphene s.pdf. *material technology advance performance Materials* 31:658–665
111. Marıncaş AH, Ilea P (2021) Enhancing lithium manganese oxide electrochemical behavior by doping and surface modifications. *Coatings* 11:. <https://doi.org/10.3390/coatings11040456>
112. Wang MH, Ma Z, Xue HG, Guo SP (2018) Highly cycling stable  $\text{LiFeTiO}_4/\text{CNTs}$  composite as a cathode material for lithium-ion batteries. *Inorg Chem Front* 5:2306–2313. <https://doi.org/10.1039/c8qi00589c>
113. Pyun MH, Park YJ (2015) Graphene/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanocomposites for enhanced lithium ion batteries with high rate capability. *J Alloys Compd* 643:S90–S94. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.237>
114. Bao Y, Zhang X, Zhang X, et al (2016) Free-standing and flexible  $\text{LiMnTiO}_4$ /carbon nanotube cathodes for high performance lithium ion batteries. *J Power Sources* 321:120–125. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.121>
115. Francis CFJ, Kyratzis IL, Best AS (2020) Lithium-Ion Battery Separators for Ionic-Liquid Electrolytes: A Review. *Advanced Materials* 32:1–22. <https://doi.org/10.1002/adma.201904205>
116. Han J, Kim K, Lee Y, Choi N (2019) Scavenging Materials to Stabilize  $\text{LiPF}_6$ -Containing Carbonate-Based Electrolytes for Li-Ion Batteries. *Advanced Materials* 31:1–12. <https://doi.org/10.1002/adma.201804822>

117. Giffin GA, Moretti A, Jeong S, Passerini S (2017) Decoupling effective Li-ion conductivity from electrolyte viscosity for improved room-temperature cell performance. *J Power Sources* 342:335–341. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.071>
118. Zheng H, Zhang H, Fu Y, et al (2005) Temperature Effects on the Electrochemical Behavior of Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in Quaternary Ammonium-Based Ionic Liquid Electrolyte. 13676–13684
119. Xinjiang Cui, Li Y, Stephan Bachmann, et al (2015) Synthesis and Characterization of Iron–Nitrogen-Doped Graphene.pdf. *J Am Chem Soc* 137:10652–10658
120. Chauque S, Braga AH, Gonçalves R v., et al (2020) Enhanced Energy Storage of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles Embedded in N-Doped Graphene. *ChemElectroChem* 7:1456–1464. <https://doi.org/10.1002/celec.202000134>
121. Selvamani V, Phattharasupakun N, Wutthiprom J, Sawangphruk M (2019) High-performance spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ @carbon core-shell cathode materials for Li-ion batteries. *Sustain Energy Fuels* 3:1988–1994. <https://doi.org/10.1039/c9se00274j>
122. Muzyka R, Drewniak S, Pustelny T, et al (2018) Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using Raman spectroscopy. *Materials* 11:15–17. <https://doi.org/10.3390/ma11071050>
123. Wang T, Kumar S (2006) Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers. *J Appl Polym Sci* 102:1023–1029. <https://doi.org/10.1002/app.24123>
124. Velásquez CA, Vásquez FA, Alvarez-Láinez M, et al (2021) Carbon nanofibers impregnated with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles as a flexible and high capacity

negative electrode for lithium-ion batteries. *J Alloys Compd* 862:158045. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158045>

125. Lee XJ, Hiew BYZ, Lai KC, et al (2019) Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *J Taiwan Inst Chem Eng* 98:163–180. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>

126. Sheng Z, Shao L, Chen J, et al (2011) Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite ox(2).pdf. *ACS Nano* 5:4350–4358

127. Dai S, Liu Z, Zhao B, et al (2018) A high-performance supercapacitor electrode based on N-doped porous graphene. *J Power Sources* 387:43–48. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.055>

128. Bharathidasan P, Idris MB, Kim DW, et al (2018) Enhanced capacitance properties of nitrogen doped reduced graphene oxide obtained by simultaneous reduction and nitrogen doping. *FlatChem* 11:24–31. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2018.10.001>

129. Li Y, Pan D, Xie J, et al (2016) Ultrafine Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> embedded in nitrogen-doped graphene with synergistic effect and high stability for supercapacitor. *RSC Adv* 6:48357–48364. <https://doi.org/10.1039/C6RA07960A>

130. He D, Peng Z, Gong W, et al (2015) Mechanism of a green graphene oxide reduction with reusable potassium carbonate. *RSC Adv* 5:11966–11972. <https://doi.org/10.1039/C4RA14511A>

131. Yang S, Feng X, Ivanovici S, Müllen K (2010) Fabrication of Graphene-Encapsulated Oxide Nanoparticles : Towards High-Performance Anode Materials for Lithium Storage \*\*. 8586–8589. <https://doi.org/10.1002/ange.201003485>

132. Zhang J, Huang Z, He C, et al (2020) Binary carbon - based additives in LiFePO<sub>4</sub> cathode with favorable lithium storage. *Nanotechnol Rev* 9:934–944
133. Ariyoshi K, Iwakoshi Y, Nakayama N, Ohzuku T (2004) Topotactic Two-Phase Reactions of Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>3/2</sub>]O<sub>4</sub> (P4332) in Nonaqueous Lithium Cells. *J Electrochem Soc* 151:296–303. <https://doi.org/10.1149/1.1639162>
134. Borgel V, Markevich E, Aurbach D, et al (2009) On the application of ionic liquids for rechargeable Li batteries: High voltage systems. *J Power Sources* 189:331–336. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.099>
135. Deng B, Wang H, Ge W, et al (2017) Investigating the influence of high temperatures on the cycling stability of a LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> cathode using an innovative electrolyte additive. *Electrochim Acta* 236:61–71. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.155>
136. Zarrougui R, Dhahbi M, Lemordant D (2010) Effect of temperature and composition on the transport and thermodynamic properties of binary mixtures of ionic liquid N-Butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and propylene carbonate. *J Solution Chem* 39:921–942. <https://doi.org/10.1007/s10953-010-9562-5>
137. Brug GJ, G Van Den eeden al, sluyters-rehbach m, sluyters jh (1984) the analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element
138. Cherkashinin G, Nikolowski K, Ehrenberg H, et al (2012) The stability of the SEI layer, surface composition and the oxidation state of transition metals at the electrolyte-cathode interface impacted by the electrochemical cycling: X-ray photoelectron spectroscopy investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14:12321–12331. <https://doi.org/10.1039/c2cp41134b>

139. Jiao S, Ren X, Cao R, et al (2018) Stable cycling of high-voltage lithium metal batteries in ether electrolytes. *Nat Energy* 3:739–746. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0199-8>
140. Alvarado J, Schroeder MA, Zhang M, et al (2018) A carbonate-free, sulfone-based electrolyte for high-voltage Li-ion batteries. *Materials Today* 21:341–353. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.02.005>
141. Piper DM, Evans T, Leung K, et al (2015) Stable silicon-ionic liquid interface for next-generation lithium-ion batteries. *Nat Commun* 6:1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms7230>
142. Zhang XQ, Chen X, Hou LP, et al (2019) Regulating Anions in the Solvation Sheath of Lithium Ions for Stable Lithium Metal Batteries. *ACS Energy Lett* 4:411–416. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b02376>
143. Evans T, Piper DM, Sun H, et al (2017) In Situ Engineering of the Electrode–Electrolyte Interface for Stabilized Overlithiated Cathodes. *Advanced Materials* 29:1–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201604549>
144. Xiao L, Guo Y, Qu D, et al (2013) Influence of particle sizes and morphologies on the electrochemical performances of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials. *J Power Sources* 225:286–292. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.070>
145. Preparation and electrochemical property of Ti doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . [http://en.cnki.com.cn/Article\\_en/CJFDTOTAL-GNCL200710028.htm](http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-GNCL200710028.htm). Accessed 8 Nov 2018
146. Zhang J, Shen J, Wang T, et al (2013) Improvement of capacity and cycling performance of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials with  $\text{TiO}_2$ -B nanobelts. *Electrochim Acta* 111:691–697. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.063>



147. Online VA, Jiang C, Tang Z, et al (2017) High-performance carbon-coated mesoporous  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials synthesized from a novel hydrated layered-spinel lithium manganate composite. *RSC Adv* 7:3746–3751. <https://doi.org/10.1039/c6ra25802f>
148. Lee ES, Huq A, Manthiram A (2013) Understanding the effect of synthesis temperature on the structural and electrochemical characteristics of layered-spinel composite cathodes for lithium-ion batteries. *J Power Sources* 240:193–203. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.010>
149. Hai Y, Zhang Z, Liu H, et al (2019) Facile controlled synthesis of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  porous microspheres as cathode material for lithium ion batteries. *Front Chem* 7:. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00437>
150. Arai H, Tsuda M, Sakurai Y (2000) Lithium nickelate electrodes with enhanced high-temperature performance and thermal stability. *J Power Sources* 90:76–81. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00451-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00451-1)
151. Amatucci GG, Schmutz CN, Blyr A, et al (1997) Materials' effects on the elevated and room temperature performance of C/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Li-ion batteries. *J Power Sources* 69:11–25. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02542-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02542-1)
152. Mao J, Dai K, Zhai Y (2012) Electrochemical studies of spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathodes with different particle morphologies. *Electrochim Acta* 63:381–390. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.129>
153. Liu H, Wang J, Zhang X, et al (2016) 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 Appl Mater Interfaces* 8:4661–4675. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11389>

154. Arillo MÁ, López ML, Pico C, Veiga ML (2008) Structural, thermal and magnetic properties of LiMnTiO<sub>4</sub> spinel in different atmospheres. *Solid State Sci* 10:1612–1619. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2008.03.020>
155. Woodley SM, Catlow CRA (2000) Computer Modeling Study of the Lithium Ion Distribution in Quaternary Li ` Mn ` Fe ` O Spinel. 316:310–316. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8770>
156. Amdouni N, Zaghbi K, Gendron F, et al (2006) Structure and insertion properties of disordered and ordered LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> spinels prepared by wet chemistry. *Ionics (Kiel)* 12:117–126. <https://doi.org/10.1007/s11581-006-0021-7>
157. Murphy DT, Schmid S, Hester JR, et al (2015) Coordination Site Disorder in Spinel-Type LiMnTiO<sub>4</sub>. <https://doi.org/10.1021/ic502747p>
158. Jin YC, Lin CY, Duh JG (2012) Improving rate capability of high potential LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4-x</sub> cathode materials via increasing oxygen non-stoichiometries. *Electrochim Acta* 69:45–50. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.02.022>
159. Fang X, Lu Y, Ding N, et al (2010) Electrochemical properties of nano- and micro-sized LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> synthesized via thermal decomposition of a ternary eutectic Li-Ni-Mn acetate. *Electrochim Acta* 55:832–837. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.046>
160. Li SR, Qiao Y, Sun Y, et al (2012) Facile synthesis of micrometer Li<sub>1.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> and its low temperature performance for high power lithium ion batteries. *Electrochim Acta* 81:191–196. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.086>
161. Hwang BJ, Santhanam R, Liu DG (2001) Characterization of nanoparticles of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by citric acid sol ± gel method. 98:443–446

162. Thackeray MM, Croy JR, Lee E, et al (2018) The quest for manganese-rich electrodes for lithium batteries: Strategic design and electrochemical behavior. *Sustain Energy Fuels* 2:1375–1397. <https://doi.org/10.1039/c8se00157j>
163. Thackeray MM, Johnson CS, Vaughey JT, et al (2005) Advances in manganese-oxide ‘composite’ electrodes for lithium-ion batteries. *J Mater Chem* 15:2257. <https://doi.org/10.1039/b417616m>
164. Kim Y, Veith GM, Nanda J, et al (2011) High voltage stability of LiCoO<sub>2</sub> particles with a nano-scale Lipon coating. *Electrochim Acta* 56:6573–6580. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.070>
165. Amarilla M, Petrov K, Mari R, Avdeev G (2009) Chemistry Composition and structure of acid leached LiMn<sub>2- $\delta$</sub> Ti <sub>$\delta$</sub> O<sub>4</sub> (0.2 <  $\delta$  < 1.5) spinels. 182:3226–3231. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.09.009>
166. Xiong F, Chen Z, Huang C, et al (2019) Near-Equilibrium Control of Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> Nanoscale Layer Coated on LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials for Enhanced Electrochemical Performance. *Inorg Chem* 58:15498–15506. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02533>
167. Kalathil AK, Arunkumar P, Kim DH, et al (2015) Influence of Ti<sup>4+</sup> on the electrochemical performance of li-rich layered oxides-high power and long cycle life of Li<sub>2</sub>Ru<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> cathodes. *ACS Appl Mater Interfaces* 7:7118–7128. <https://doi.org/10.1021/am507951x>
168. Vu NH, Im JC, Unithrattil S, Im W bin (2018) Synergic coating and doping effects of Ti-modified integrated layered–spinel Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>O<sub>2+ $\delta$</sub>  as a high capacity and long lifetime cathode material for Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability* 6:2200–2211. <https://doi.org/10.1039/C7TA09118D>

169. Luo D, Li G, Fu C, et al (2014) A new spinel-layered Li-rich microsphere as a high-rate cathode material for Li-ion batteries. *Adv Energy Mater* 4:1–9. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400062>
170. Wu H, Li X, Wang Z, et al (2020) Revealing the fake initial coulombic efficiency of spinel/layered Li-rich cathode materials. *Electrochim Acta* 347:.. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136279>
171. Zheng JM, Li J, Zhang ZR, et al (2008) The effects of TiO<sub>2</sub> coating on the electrochemical performance of Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> cathode material for lithium-ion battery. *Solid State Ion* 179:1794–1799. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.091>
172. Han J, Zheng H, Hu Z, et al (2019) Facile synthesis of Li-rich layered oxides with spinel-structure decoration as high-rate cathode for lithium-ion batteries. *Electrochim Acta* 299:844–852. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.078>
173. Deng YP, Yin ZW, Wu ZG, et al (2017) Layered/Spinel Heterostructured and Hierarchical Micro/Nanostructured Li-Rich Cathode Materials with Enhanced Electrochemical Properties for Li-Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 9:21065–21070. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04726>
174. James Abraham J, Arro CRA, Tariq HA, et al (2021) Sodium and lithium incorporated cathode materials for energy storage applications - A focused review. *J Power Sources* 506
175. Zuo W, Liu X, Qiu J, et al (2021) Engineering Na<sup>+</sup>-layer spacings to stabilize Mn-based layered cathodes for sodium-ion batteries. *Nat Commun* 12:.. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25074-9>

176. Dong X, Xu Y, Xiong L, et al (2013) Sodium substitution for partial lithium to significantly enhance the cycling stability of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  cathode material. *J Power Sources* 243:78–87. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.155>
177. Choi M, Jo I, Lee S, et al (2016) A facile synthesis and electrochemical performance of  $\text{Na}_{0.6}\text{Li}_{0.6}[\text{Mn}_{0.72}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.10}]\text{O}_2$  as cathode materials for Li and Na ion batteries. *Electrochim Acta* 16:226–230. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.12.014>
178. Jian Z, Yu H, Zhou H (2013) Designing high-capacity cathode materials for sodium-ion batteries. *Electrochim Commun* 34:215–218. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.06.017>
179. Deng YP, Fu F, Wu ZG, et al (2015) Layered/spinel heterostructured Li-rich materials synthesized by a one-step solvothermal strategy with enhanced electrochemical performance for Li-ion batteries. *J Mater Chem A Mater* 4:257–263. <https://doi.org/10.1039/c5ta06945a>
180. Geoffrey A, Michael P (1995) Chemical Characterization of Transition Metal Spinel-Type Oxides by Infrared Spectroscopy. *Appl Spectrosc* 49:451–458
181. Vu NH, Thi Dang HL, Thi Vu HH, et al (2022) Synthesis and evaluation of electrochemical properties of layered-spinel  $\text{Li}_3\text{MnTiO}_{4+z}$  cathode material applied for Li-ion batteries. *Inorg Chem Commun* 144:.. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109861>
182. Kalapsazova ML, Zhecheva EN, Tyuliev GT, et al (2017) Effects of the particle size distribution and of the electrolyte salt on the intercalation properties of  $\text{P}_3\text{-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ . *Journal of Physical Chemistry C* 121:5931–5940. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12887>

183. Yan Zhang Jin, Yan-, Zhuo Lv;, et al (2014) Improved electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  as cathode of lithium ion battery by carbon-coating Yan-Zhang. *RSC Adv* 4:1–23. <https://doi.org/10.1039/C4RA07921C>
184. Dong X, Xu Y, Xiong L, et al (2013) Sodium substitution for partial lithium to significantly enhance the cycling stability of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  cathode material. *J Power Sources* 243:78–87. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.155>
185. Pei Y, Xu CY, Xiao YC, et al (2017) Phase Transition Induced Synthesis of Layered/Spinel Heterostructure with Enhanced Electrochemical Properties. *Adv Funct Mater* 27:. <https://doi.org/10.1002/adfm.201604349>
186. Kim JH, Kim H, Kim WJ, et al (2020) Incorporation of Titanium into Ni-Rich Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl Energy Mater* 3:12204–12211. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02258>
187. Wang S, Yang JJ, Wu X, et al (2014) Toward high capacity and stable manganese-spinel electrode materials: A case study of Ti-substituted system. *J Power Sources* 245:570–578. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.021>
188. Vu NH, Arunkumar P, Im JC, Im W bin (2017) High capacity spinel@layered  $\text{Li}_{1.5}\text{MnTiO}_{4+\delta}$  as thermally stable core-shell-driven cathode materials for lithium-ion batteries. *J Alloys Compd* 704:459–468. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.02.127>
189. Yuan DDing, Wei He, Feng Pei, et al (2013) Synthesis and electrochemical behaviors of layered  $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.65}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$  microflakes as a stable cathode material for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 1:3895–3899

190. Yoon J, Kim D, Um JH, et al (2016) Effect of local structural changes on rate capability of  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$  cathode material for lithium ion batteries. *J Alloys Compd* 686:593–600. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.044>
191. Qian Y, Deng Y, Shi Z, et al (2013) 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. *Electrochem Commun* 27:92–95. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.11.004>
192. Wang S, Wu Y, Li Y, et al (2014)  $\text{Li}[\text{Li}_0.2\text{Mn}_0.54\text{Ni}_0.13\text{Co}_0.13]\text{O}_2$ - $\text{LiMn}_1.5\text{Ti}_0.5\text{O}_4$  composite cathodes with improved electrochemical performance for lithium ion batteries. *Electrochim Acta* 133:100–106. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.008>
193. Klee R, Lavela P, Tirado JL (2021) Effect of the Mn/V ratio to optimize the kinetic properties of  $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{1-x}\text{Cr}(\text{PO}_4)_3$  positive electrode for sodium-ion batteries. *Electrochim Acta* 375:. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137982>
194. Yang T, Zhang N, Lang Y, Sun K (2011) Enhanced rate performance of carbon-coated  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$  cathode material for lithium ion batteries. *Electrochim Acta* 56:4058–4064. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.109>
195. Chang C, Wang S, Tao C, et al (2022) An improvement of equivalent circuit model for state of health estimation of lithium-ion batteries based on mid-frequency and low-frequency electrochemical impedance spectroscopy. *Measurement (Lond)* 202:. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2022.111795>
196. Bisquert J, Garcia-Belmonte G, Fabregat-Santiago F, Bueno PR (1999) Theoretical models for ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersión

197. Ma X, Chen H, Ceder G (2011) Electrochemical Properties of Monoclinic NaMnO<sub>2</sub>. *J Electrochem Soc* 158:1307–1312. <https://doi.org/10.1149/2.035112jes>
198. Ren G, Ma G, Cong N (2015) Review of electrical energy storage system for vehicular applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41:225–236. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.08.003>
199. May GJ, Davidson A, Monahov B (2018) Lead batteries for utility energy storage: A review. *J Energy Storage* 15:145–157. <https://doi.org/10.1016/J.EST.2017.11.008>
200. Zhang C, Wei Y-L, Cao P-F, Lin M-C (2018) Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82:3091–3106. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.10.030>
201. Zhao H, Wu Q, Hu S, et al (2015) Review of energy storage system for wind power integration support. *Appl Energy* 137:545–553. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.103>
202. de Picciotto LA, Thackeray MM, Pistoia G (1988) An electrochemical study of the system  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ . *Solid State Ionic* 28:1364–1370
203. Barker J, Saidi MY, Swoyer JL (2004) Electrochemical insertion properties of lithium vanadium titanate,  $\text{LiVTiO}_4$ . *Solid State Ion* 167:413–418. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2003.09.009>
204. Liu J, Du C, Lin Y, et al (2015) Synthesis and performance of  $\text{LiVTiO}_4/\text{C}$  as a new anode material for lithium-ion battery. *J Alloys Compd* 622:250–253. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.059>
205. Zeng X, Tang Y, Liu L, et al (2020) Synthesis of Porous Carbon Nanotubes@ $\text{LiVTiO}_4$  Composites and Their Advanced Electrochemical Properties



for Lithium-Ion Batteries. *Energy Technology* 8:1–5.  
<https://doi.org/10.1002/ente.201901347>

206. Pampal. E, Stojanovska. E, B Simon (2015) A review of nanofibrous structures in lithium ion batteries. *J Power Sources* 300:199–215.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.059>

207. Yi TF, Zhu YR, Zhu XD, et al (2009) A review of recent developments in the surface modification of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as cathode material of power lithium-ion battery. *Ionics (Kiel)* 15:779–784. <https://doi.org/10.1007/s11581-009-0373-x>

208. Etacheri V, Marom R, Elazari R, et al (2011) Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. *Energy Environ Sci* 4:3243–3262.  
<https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>

209. Wu Z, Long YF, Lv XY, et al (2017) Microwave heating synthesis of spindle-like  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  in a deep eutectic solvent. *Ceram Int* 43:6089–6095.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.001>

210. Vadivel Murugan A, Muraliganth T, Manthiram A (2009) One-pot microwave-hydrothermal synthesis and characterization of carbon-coated  $\text{LiMP}_2\text{O}_4$  (M=Mn, Fe, and Co) Cathodes. *J Electrochem Soc* 156:79–83.  
<https://doi.org/10.1149/1.3028304>

211. Rezania J, H. Rahimi (2017) Microwave Absorption and Its Effects on the Mechanical and Physical Properties of Carbon Fiber and Carbon Black/ Polypropylene Composites. *J Compos Mater* 16:2263–2276

212. Long Y, Zhang Z, Wu Z, et al (2017) Microwave-assisted polyol synthesis of  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  and its use as a cathode material in lithium-ion batteries. *Particuology* 33:42–49. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2016.10.006>

213. M.Bebe, R. Dominko, C. Vidal-Abraca Garrido, et al (2009) Patent application P-200900248

214. 2019. Tao Ge. Preparation and characterization of spinel-layered mixed structural  $0.2\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4_{-0.8}\text{Li}[\text{Li}_0.2\text{Ni}_0.2\text{Mn}_0.6]\text{O}_2$  as cathode materials for lithium-ion batteries.pdf

215. Luo W, Zheng B (2017) Improved electrochemical performance of  $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.3\text{O}_2$  cathode material by double-layer coating with graphene oxide and  $\text{V}_2\text{O}_5$  for lithium-ion batteries. *Appl Surf Sci* 404:310–317. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.200>

216. Shu J, Ma R, Shao L, et al (2014) In-situ X-ray diffraction study on the structural evolutions of  $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.3\text{Mn}_0.2\text{O}_2$  in different working potential windows. *J Power Sources* 245:7–18. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.049>

217. Bisquert J, Garcia-Belmonte G, Bueno P, et al (1998) Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes

218. Hirschorn B, Orazem ME, Tribollet B, et al (2010) Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochim Acta* 55:6218–6227. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>