

27

2689143

C/3064



Universidad Autónoma de Madrid  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Física Aplicada

*Materiales de  $LiCr_YMn_{2-Y}O_4$  ( $0 \leq Y \leq 1$ ) con tamaño de  
partícula controlado. Aplicación como cátodo a baterías de  
ión-litio.*

Laura Pascual Maroto



Reg. FC. 41083

Directores: Dra. Pilar Herrero Fernández  
Dr. José M. Rojo Martín  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid  
Departamento de Sólidos Iónicos  
Madrid, 2006



*A mis padres y a Tobi  
con todo mi cariño.*

## **Agradecimientos.**

*Esta Tesis se ha realizado en el Departamento de Sólidos Iónicos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). El presente trabajo ha sido financiado gracias al proyecto MAT2001-0562 del MCyT.*

*Quisiera dar las gracias a todas las personas que me he encontrado en este camino y que han contribuido de alguna manera a este trabajo.*

*En primer lugar quiero agradecer a mis directores de tesis, la Dra. Pilar Herrero y el Dr. José María Rojo por su ayuda, sabios consejos y paciencia para dirigir este trabajo de tesis.*

*Al Catedrático Vicente Fernández de la Universidad Autónoma de Madrid, por la confianza depositada en mí acercándome a la investigación.*

*Al Catedrático José Manuel Martínez Duart por su buena acogida en el departamento.*

*Quiero dar las gracias a la Dra. Rosa María Rojas por su ayuda con el análisis térmico de las muestras y al Dr. José Manuel Amarilla por su ayuda con las medidas electroquímicas y por todas las fructíferas charlas sobre baterías. Gracias por vuestra contribución tan importante a este trabajo.*

*Al Dr. Angel Landa en lo referente al EFTEM y a las respuestas a todas mis constantes preguntas con respecto al TEM. Gracias por tu buen humor contagioso.*

*A mis compañeros y amigos, Mónica, Fernando y Oscar por ayudarme, aguantarme, y haberme hecho la vida más feliz durante este tiempo. Mil gracias de corazón.*

*A D. Rafael Ropero por su buen trabajo con las fotos del TEM y sobretodo por su calidad personal. Gracias por ser la alegría del sótano y por tus charlas paternales.*

*Al Profesor K. Petrov, por acercarme a la síntesis de combustión y por los refinamientos Rietveld de este trabajo de tesis.*

*Por supuesto no puedo olvidarme del Dr. José Juan Calvino, ni del Dr. José Antonio Pérez Omil de la Universidad de Cádiz, que pacientemente me enseñaron todo lo que sabían sobre el Semper y el tratamiento digital de imágenes para TEM.*

*Al Dr. Raúl Martín Palma y a mis compañeros del departamento de Física Aplicada; Vicente, María y Miguel por su ayuda en otros terrenos más porosos.*

*A mis compañeros del ICMM en especial a Guadalupe, Josefina y Camino por las risas y los buenos momentos en la hora de la comida. ¡Al final todo llega!*

*Terminando en este feudo, quiero dar las gracias a mis compañeros del grupo de teatro, de los que tan buenos recuerdos me llevo.*

*A las chicas de la limpieza, en especial a Marisa y a Pilar. A Miguel Angel en la reprografía, a María Jesús y Angel en la biblioteca, a la gente de administración y por supuesto a los chicos de mantenimiento, especialmente a Bernardo, que nunca se olvida. Gracias por el buen trabajo y por vuestra simpatía.*

*Y fuera de estos muros, quiero agradecer a "mis chicas": María, Sandrita, Maíta, Celia, y Delia por soportarme todo este tiempo con su paciencia, por su fidelidad y su cariño, en especial a Marta, por tantas conversaciones al lado del radiador y por sus ánimos constantes en esta vida paralela. Chicas, gracias por cuidarme tanto.*

*Finalmente quiero dar las gracias a mis hermanos, Oscar y José por los buenos tiempos juntos y por todos los que quedan por venir.*

*Y a Tobi, por enseñarme, y por ser la inspiración que pone el punto y final a este camino.*

*Por último quisiera agradecer de todo corazón a mis padres, por la libertad, los buenos consejos y por todo el cariño y el apoyo que me han prestado en todo momento.*

*De nuevo, muchas gracias a todos.*

*Laura Pascual Maroto*

-Entonces no importa que camino sigas-dijo el Gato.  
-...siempre que llegue a alguna parte-añadió Alicia a modo de explicación.  
-¡Ah!, seguro que lo consigues-dijo el Gato-,  
si andas lo suficiente.

(Lewis Carroll)

*Alicia en el país de las maravillas*

**Índice**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Capítulo 1: Introducción.....</b>   | <b>13</b> |
| 1.1. Introducción.....   | 13        |
| <b>Capítulo 2: Técnicas de caracterización.....</b>  | <b>19</b> |
| 2.1. Técnicas de caracterización.....  | 21        |
| 2.1.1. <i>Difracción de rayos X</i> .....  | 21        |
| 2.1.2. <i>Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico</i> .....  | 22        |
| 2.1.3. <i>Espectrometría de masas</i> .....  | 22        |
| 2.1.4. <i>Microscopía electrónica de transmisión y técnicas asociadas</i> .....  | 22        |
| 2.1.5. <i>Espectroscopia de impedancia</i> .....   | 23        |
| 2.1.6. <i>Medidas electroquímicas</i> .....  | 24        |
| <b>Capítulo 3: Síntesis y caracterización de los materiales</b>  |           |
| <b><math>\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4</math> (<math>0 \leq Y \leq 1</math>) .....</b>                            | <b>27</b> |
| 3.1. Introducción.....   | 29        |
| 3.2. Síntesis de los materiales $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$ .....   | 32        |
| 3.2.1. <i>Optimización del procedimiento de síntesis</i> .....   | 32        |
| 3.2.2. <i>Determinación de la estequiometría de los materiales</i> .....   | 36        |
| 3.2.3. <i>Dependencia de la estabilidad térmica con el contenido en cromo</i> .....  | 40        |
| 3.2.4. <i>Variación del parámetro de red con el contenido en cromo</i> .....   | 43        |
| 3.2.5. <i>Síntesis de los materiales <math>\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4</math> por reacción de estado sólido</i> |           |
| <i>Comparación con la síntesis por combustión</i> .....  | 44        |
| 3.2.5.1. <i>Síntesis por reacción de estado sólido</i> .....   | 44        |
| 3.2.5.2. <i>Síntesis por combustión</i> .....  | 45        |
| 3.2.5.3. <i>Caracterización de los materiales obtenidos por los dos</i>  |           |
| <i>procedimientos de síntesis</i> .....  | 45        |
| 3.3. Conductividad eléctrica.....  | 48        |
| 3.4. Caracterización electroquímica.....   | 53        |
| 3.4.1. <i>Comportamiento electroquímico de los materiales <math>\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4</math></i>      |           |
| <i> sintetizados por reacción de estado sólido y combustión</i> .....  | 60        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>Capítulo 4: Influencia del tamaño de partícula sobre la respuesta electroquímica de los materiales de cátodo.....</b> | <b>63</b>  |
| 4.1. Introducción.....   | 65         |
| 4.2. Caracterización de los materiales.....  | 66         |
| 4.2.1. <i>Influencia de la temperatura sobre el tamaño de partícula</i> .....  | 66         |
| 4.2.2. <i>Influencia del contenido en Cr en el tamaño de partícula</i> .....   | 71         |
| 4.2.3. <i>Influencia del tratamiento térmico en la conductividad</i> .....   | 73         |
| 4.3. Influencia del tamaño de partícula en las propiedades electroquímicas.....  | 75         |
| 4.3.1. <i>Determinación del coeficiente de difusión</i> .....  | 75         |
| 4.3.2. <i>Dependencia de la capacidad con el tamaño de partícula</i> .....   | 79         |
| 4.3.3. <i>Efecto de la densidad de corriente sobre la capacidad en descarga a 4V</i> .....                               | 82         |
| 4.3.4. <i>Influencia del tamaño de partícula en la ciclabilidad</i> .....  | 86         |
| <br>   |            |
| <b>Capítulo 5: Aplicación de las espinelas de cromo como cátodo en baterías de ión-litio.....</b>                        | <b>89</b>  |
| 5.1. Introducción.....   | 91         |
| 5.2. Materiales de carbono.....  | 93         |
| 5.2.1. <i>Caracterización estructural y morfológica</i> .....  | 93         |
| 5.2.2. <i>Conductividad eléctrica</i> .....  | 95         |
| 5.2.3. <i>Comportamiento electroquímico</i> .....  | 95         |
| 5.3. Batería de ión-litio.....   | 99         |
| 5.4. Aplicación de una batería de ión-litio como fuente de un transmisor..   | 103        |
| <br>   |            |
| <b>Capítulo 6: Conclusiones:.....</b>  | <b>105</b> |
| 6.1. Conclusiones.....   | 107        |
| <br>   |            |
| <b>Bibliografía.....</b>   | <b>111</b> |

*Capitulo 1:*  
*Introducción*

---



## 1.1. Introducción

La creciente demanda de dispositivos electrónicos portátiles, como teléfonos móviles y ordenadores que requieren altos valores de energía por unidad de peso y de volumen ha estimulado en gran medida el desarrollo de las baterías de ión-litio. Otra importante aplicación de estas baterías es en vehículos eléctricos, que se utilizarán como productos de gran consumo en un futuro próximo.

Las primeras baterías de litio comercializadas a mediados de los 80 estaban formadas por una lámina de litio metálico como electrodo negativo (ánodo),  $\text{LiCoO}_2$  como electrodo positivo (cátodo) y una sal de litio disuelta en un disolvente orgánico como electrolito. Después de cargar y descargar la batería un determinado número de veces, se encontró que se producían dendritas de litio metálico, que crecían desde la lámina de litio y que ponía en contacto ambos electrodos cortocircuitando la batería<sup>[1]</sup>. Para solucionar este problema, se sustituyó el litio metálico por un material de carbono y es en 1991 cuando Sony Inc. comercializa la primera batería de ión litio<sup>[2]</sup>. La sustitución del litio metálico por un material de carbono implicaba sacrificar las mejores prestaciones del primero (mayor densidad de energía por unidad de peso y de volumen, mayor potencial y menor autodescarga de la celda), a costa de resolver los problemas de seguridad en la batería.

Una batería de ión litio tiene buenas propiedades si muestra: i) una alta capacidad en carga/descarga, es decir, se extrae/inserta una gran cantidad de iones  $\text{Li}^+$ , ii) una alta ciclabilidad, es decir, la capacidad se mantiene en valores elevados después de muchos ciclos de carga/descarga, iii) una alta capacidad cuando la batería se carga/descarga a corrientes altas (alta "rate capability") y iv) una resistencia interna baja. Además, el coste de la batería debe ser moderado. Para conseguir estas buenas propiedades en la batería, los materiales que la forman también deben cumplirlas y por lo tanto deben tenerse en cuenta a la hora de sintetizarlos y procesarlos.

En general, un buen material activo de electrodo debe ser un compuesto de intercalación que permita acomodar gran cantidad de iones litio por fórmula



unidad, que tenga un alto coeficiente de difusión, un bajo peso molecular y un bajo volumen molar de manera que se obtengan altas densidades de energía por unidad de peso y de volumen. Además, la diferencia entre los niveles de Fermi de ambos electrodos debe ser lo más grande posible, para obtener un elevado voltaje de celda<sup>[3]</sup>. Los materiales también deben ser baratos para no incrementar el precio de la batería.

En cuanto al ánodo, los materiales de carbono siguen siendo la mejor alternativa como electrodos negativos, ya que poseen una capacidad reversible elevada y la reacción de inserción / extracción sucede a bajos potenciales. Una desventaja es la formación de una capa de pasivación llamada SEI (acrónimo de "solid electrolyte interphase"), que consume cierta cantidad de iones litio de manera irrecuperable (capacidad irreversible) durante la primera carga de la batería<sup>[4,5]</sup>. En paralelo, se siguen buscando alternativas al carbón con mejores prestaciones electroquímicas<sup>[6]</sup>: aleaciones de Al, Si, Ge y algunos compuestos tales como  $\text{LiTi}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , etc. En este trabajo se han utilizado materiales de carbono como ánodo ya que estos materiales son abundantes, y por tanto más baratos y además no son tóxicos.

Respecto al cátodo, en la actualidad la mayoría de las baterías de ión litio comerciales utiliza el compuesto  $\text{LiCoO}_2$  con estructura laminar. Sin embargo este material tiene algunos inconvenientes: es caro debido a su escasez en comparación con la demanda del mercado (el cobalto es 10 veces más caro que el manganeso), el rango de estabilidad sobre el que puede ser ciclado es bastante limitado (entre  $\text{Li}_{0.45}\text{CoO}_2$  y  $\text{LiCoO}_2$  aproximadamente), y además es un material de alta toxicidad<sup>[7]</sup>.

Teniendo en cuenta las características mencionadas, se ha planteado la utilización de materiales basados en  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con estructura tipo espinela<sup>[8]</sup> como alternativa al  $\text{LiCoO}_2$  los. Estos materiales proporcionan un voltaje  $\text{Li/Li}^+$  de 4V similar al compuesto  $\text{LiCoO}_2$ . La capacidad específica del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (147.8 mAh/g teórica, 110 mAh/g experimental) aunque menor que la del  $\text{LiCoO}_2$  (274mAh/g teórica, 140mAh/g experimental) es alta; además no es tóxico y es más barato. La desventaja del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  es la pérdida de capacidad con el ciclado. Este problema

ha tratado de subsanarse dopando la espinela, bien con un exceso de litio<sup>[9,10]</sup> o bien con metales de la primera serie de transición di- o tri-valentes (M=Co, Cr, Ni...)<sup>[11,12,13]</sup>. En ambos casos se ha tratado de estabilizar la estructura espinela a costa de sacrificar parte de  $Mn^{3+}$  (el catión electroquímicamente activo) produciendo en consecuencia una disminución de la capacidad del material de cátodo en la región de trabajo de los 4V.

Otro reto para mejorar el material de cátodo consiste en mantener la capacidad cuando la inserción/extracción de iones litio se realiza a altas densidades de corriente, es decir, en tiempos cortos<sup>[5]</sup> y para ello es importante disponer de un material con tamaño de partícula pequeño y alto coeficiente de difusión. Los métodos clásicos de síntesis requieren temperaturas elevadas y tiempos de reacción largos que hacen crecer el tamaño de partícula del material, superando en ocasiones la micra. Otros métodos de síntesis mediante los cuales se obtienen nanopartículas son muy sofisticados y requieren de un equipamiento costoso lo cual encarece el precio del material<sup>[14]</sup>.

En este trabajo nos hemos propuesto como objetivo la preparación y estudio de materiales de cátodo con tamaño de partícula nanométrico con el fin de obtener altas capacidades a altas corrientes. Para ello, la síntesis de los materiales se ha realizado mediante un método de combustión que se ha adaptado para conseguir materiales de cátodo a bajo coste. Se han elegido los materiales con estructura tipo espinela y composición  $LiCr_YMn_{2-Y}O_4$  ( $0 \leq Y \leq 1$ ) ya que la sustitución parcial de  $Mn^{3+}$  por  $Cr^{3+}$  permite mejorar el comportamiento en ciclado del material<sup>[15]</sup>. También se ha estudiado como varía el tamaño de las partículas del material de cátodo con sucesivos tratamientos a temperaturas crecientes y en definitiva, cómo el tamaño de partícula condiciona la capacidad del material a diferentes corrientes. Los materiales obtenidos se han caracterizado por análisis térmico diferencial y gravimétrico (ATD-TG), difracción de rayos x de polvo (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y técnicas asociadas y medidas eléctricas (IS).

El comportamiento electroquímico de los materiales de cátodo se ha estudiado primero en celdas en las cuales se ha utilizado como ánodo una lámina

de litio metálico y luego en celdas de ión litio en las cuales hemos utilizado como ánodo dos materiales de carbono comerciales (grafito y nanofibras de carbono). Tanto en unas celdas como en las otras se ha medido la capacidad a diferentes corrientes y se ha analizado la dependencia de la capacidad con la corriente y con el ciclado.

*Capítulo 2:*  
*Técnicas de caracterización*

---

## 2.1. Técnicas de caracterización.

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante el empleo complementario de diversas técnicas.

### 2.1.1. Difracción de rayos X de polvo.

La identificación de las fases presentes en los materiales, así como una evaluación de su cristalinidad y de su pureza, se llevó a cabo mediante difracción de rayos X de polvo con un difractómetro SIEMENS D-501,  $\text{CuK}\alpha$  en el rango  $15^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ), y tiempo de contaje de 5s/paso.

Para la determinación de los parámetros de red de los distintos materiales cristalinos se empleó el programa CELREF<sup>[16]</sup>. Este programa permite el cálculo del parámetro de red, mediante el ajuste por mínimos cuadrados de los valores de la distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ), obtenidos a partir de la posición de los máximos de difracción.

El tamaño promedio de cristal se estimó a partir de los diagramas de difracción aplicando la ecuación de Scherrer<sup>[17]</sup>

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  es el ángulo de difracción, y  $\beta = \sqrt{(\beta_m^2 - \beta_s^2)}$  es la anchura a mitad de altura corregida, siendo  $\beta_m$  la anchura a mitad de altura observada en los máximos de difracción experimentales y  $\beta_s$  es la anchura a mitad de altura de los máximos de difracción de una muestra patrón. El patrón utilizado en la mayoría de los casos fue una lámina de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sinterizada del National Institute of Standard Technology (NIST), referencia SRM 1976. En algunos casos, como patrón se eligió el material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  tratado a  $1100^\circ\text{C}$  durante 1 hora ya que los máximos de difracción eran más estrechos que los de la alúmina ( $0.08^\circ$  grados).

Para el análisis estructural mediante el refinamiento por el método de Rietveld, los diagramas DRX se realizaron en el mismo difractómetro y en el mismo rango angular, con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ), y tiempo de contaje de 8s/paso. Para su refinamiento se utilizó el programa FULLPROF-V2<sup>[18]</sup>.

### **2.1.2. Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico.**

El análisis térmico diferencial y el análisis termogravimétrico de los materiales sintetizados fueron realizados simultáneamente en un equipo DTATG SEIKO 320U. Las medidas se realizaron en el intervalo de 20-1100°C en aire estático con una velocidad de calentamiento-enfriamiento de 10°C/minuto, y  $Al_2O_3$  como referencia inerte.

### **2.1.3. Espectrometría de masas.**

El análisis cualitativo de los gases desprendidos durante el análisis térmico ATD-TG se llevó a cabo por espectrometría de masas, con un espectrómetro THERMOSTAR acoplado al equipo de análisis térmico. Estas medidas se realizaron en corriente de argón y con rampas de calentamiento-enfriamiento de 10°C/minuto.

### **2.1.4. Microscopia electrónica de transmisión y técnicas asociadas.**

Para la caracterización microestructural de los materiales se ha utilizado un microscopio termoiónico JEOL 2000 FX, con un voltaje de aceleración de 200kV. Este microscopio está equipado con un goniómetro de doble inclinación de  $\pm 45^\circ$  que permite obtener secciones orientadas de la red recíproca. Este equipo tiene una resolución de punto de 0.310 nm. Los diagramas de difracción de electrones (EDP) se han utilizado para estudiar la evolución de la cristalinidad de los materiales.

Los experimentos EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron

Microscopy) se han utilizado para realizar mapas de distribución elemental. Estos experimentos se han llevado a cabo con un microscopio de emisión de campo Philips CM200 FEG (FEG- Field Emission Gun) con un voltaje de aceleración de 200 kV y con una resolución de punto de 0.235nm. El microscopio está equipado con un espectrómetro GIF 200 (Gatan Image Filter) con una resolución de energía de 0.9eV. Para la obtención de las imágenes EFTEM se han utilizado ventanas de 20eV.

Para la observación por TEM, los materiales se han preparado de dos maneras:

En la mayoría de los casos, las muestras en polvo se han preparado por dispersión en alcohol *n*-butílico utilizando ultrasonidos, y unas gotas de esa dispersión se han depositado sobre una rejilla de cobre recubierta de carbón con agujeros.

En los casos en los que interesaba mantener la disposición de los materiales de electrodo (antes y después del ciclado) se han preparado secciones planas (plain view) de los materiales mediante el siguiente procedimiento<sup>[19]</sup>: Se corta un disco de 3 mm de diámetro de la muestra mediante un cortador de discos ultrasónico GATAN y se coloca sobre un soporte de cobre del mismo diámetro. A continuación se procede a un adelgazado mecánico hasta obtener un espesor de aproximadamente 60 micras. Finalmente se adelgaza la muestra mediante bombardeo de iones Ar hasta que la parte central del disco se hace transparente a los electrones (<100Å). Para ello, se ha utilizado un sistema de adelgazamiento iónico PIPS (Precision Ion Polishing System) de GATAN que opera a 5kV.

Para determinar el tamaño de partícula mediante las micrografías TEM, los negativos se han digitalizado mediante una cámara CCD y el análisis de las imágenes se ha realizado mediante el programa SEMPER6+ de Synoptics<sup>[20]</sup>. Las rutinas en lenguaje SEMPER que se han utilizado fueron desarrolladas por el grupo del Dr. Calvino de la Universidad de Cádiz.

### **2.1.5. Espectroscopia de impedancia.**

Para determinar la conductividad de los materiales se ha utilizado un



medidor de impedancia SOLARTRON 1260.

En el caso de los materiales  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  se realizaron medidas eléctricas en dos puntas. La conductividad se midió en función de la temperatura (340 K-140 K) para ello, las pastillas se montaron en un criostato de la marca OXFORD. Estas medidas se realizaron en atmósfera de nitrógeno sobre pastillas cilíndricas sinterizadas de 13 mm de diámetro. El rango de frecuencias fue de  $5\text{-}10^6\text{ Hz}$ .

Para determinar la conductividad de los materiales de carbono, las medidas se realizaron en cuatro puntas (ya que la resistencia de las pastillas era pequeña). Estas medidas se realizaron en corriente continua (1-100mA) sobre pastillas paralelepípedicas. Se aplicó una corriente continua en los electrodos externos y se midió el voltaje en los electrodos internos. En este caso las medidas se realizaron a temperatura ambiente y en atmósfera de aire.

En los dos tipos de medidas los electrodos de las pastillas se obtuvieron a partir de pintura de plata.

### **2.1.6. Medidas electroquímicas.**

Para la caracterización electroquímica de los materiales fue necesario procesarlos como "materiales compuestos" (composites):

El material  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  se añadió junto con un conductor electrónico (negro de acetileno) a un disolvente de N-metilpirrolidinona en donde previamente se ha disuelto un plastificante (PVDF) para conferirle buenas propiedades mecánicas. Las proporciones han sido 72:17:11 respectivamente <sup>[21]</sup>. Una vez se han mezclado los 3 componentes, la solución se ha secado a  $80^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Los cátodos se han medido en forma de pastilla de 12 mm y aplicando una presión de 370 Mpa. El peso fue de aproximadamente 20 mg de material activo.

Los materiales de carbono, se han procesado de idéntica manera con la excepción de que no se ha añadido conductor electrónico. Las proporciones en este caso han sido 92 wt% de material de carbono y 8 wt % de PVDF <sup>[22]</sup>. La presión aplicada fue de 150 MPa y el peso de aproximadamente 15 mg de material activo.

Las celdas se han ensamblado utilizando el material compuesto ( que contiene a la espinela o al material de carbono) como cátodo, una disolución 1M de  $\text{LiPF}_6$  en carbonato de etileno y carbonato de dimetilo anhidros (Merck, relación en peso 1:1) como electrolito, y una lámina de litio metal como electrodo negativo, que también opera como electrodo de referencia. El electrolito empapa un papel Whatman BSF80 que separa el ánodo del cátodo. Las celdas tipo Swagelock de Teflón se montaron en una caja seca, en atmósfera de argón, donde el contenido en agua era inferior a 1ppm.

Las celdas así preparadas se ciclaron en un galvanostato Arbin BT 2043 para corrientes bajas y medias, y en un galvanostato Arbin BT4 para corrientes altas.

*Capítulo 3:*

*Síntesis y caracterización de los materiales*

*$\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  ( $0 \leq Y \leq 1$ )*

---

### 3.1. Introducción

El  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  adopta la estructura cúbica espinela (grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ) que consiste en un empaquetamiento cúbico compacto de iones óxido donde los iones manganeso ocupan  $\frac{1}{2}$  de las posiciones octaédricas (designadas como posiciones 16(d) en la notación de Wyckoff) y los iones  $\text{Li}^+$  ocupan  $\frac{1}{8}$  de las posiciones tetraédricas (designadas como posiciones 8(a)). Figura III-1.

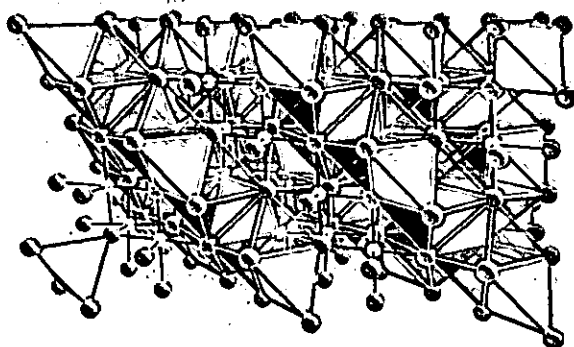


Figura III-1. Representación esquemática de la estructura espinela. Los motivos azules corresponden a los oxígenos y los amarillos a los iones Mn. El  $\text{Li}^+$ , se encuentra dentro de los tetraedros rosas.

El  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  presenta varios inconvenientes: i) una disminución en la conductividad en casi un orden de magnitud a temperaturas cercanas a la ambiente, debido a una transición de fase (la fase de baja temperatura de simetría ortorrómbica se transforma en la fase de alta temperatura de simetría cúbica)<sup>[23]</sup>, ii) pérdida de capacidad con el ciclado, atribuido a la fatiga estructural que supone la distorsión local de los octaedros en los que se produce la reducción del  $\text{Mn}^{4+}$  al  $\text{Mn}^{3+}$  (efecto Jahn-Teller)<sup>[24]</sup>. Una de las soluciones propuestas en la bibliografía como ya se ha mencionado, es la sustitución parcial de iones  $\text{Mn}^{3+}$  por cationes de transición trivalentes. La elección de dopar con  $\text{Cr}^{3+}$  ofrece varias ventajas: el radio iónico del  $\text{Cr}^{3+}$  es muy similar al del  $\text{Mn}^{3+}$  y además es un catión que no presenta efecto Jahn Teller. La espinela dopada con Cr fue el primer material sobre el que se estudió la posibilidad de poder trabajar a altos potenciales<sup>[25]</sup>. Pero se

comprobó que desafortunadamente, la capacidad con el ciclado cae dramáticamente desde los primeros ciclos. Las causas de la pérdida de capacidad sigue aún siendo un tema controvertido. Sigala <sup>[26]</sup> propone un mecanismo de formación de defectos durante la intercalación de  $\text{Li}^+$  a altos potenciales, producidos por la migración de cationes de las posiciones octaédricas 16(d) ó 16(c) a posiciones tetraédricas 8a, además de la presencia e incremento de la cantidad de  $\text{Cr}^{6+}$  presente en el compuesto que ocupa huecos Td. Otras razones propuestas en este tipo de materiales han sido: disolución de iones Mn y Cr en el electrolito<sup>[27]</sup>, descomposición del electrolito<sup>[28]</sup>, a las alteraciones en el electrolito catalizadas por el material de cátodo<sup>[29]</sup>.

No obstante, en la región de los 4V, se ha demostrado que el dopado con cierta cantidad de cromo, da lugar a compuestos estables, que son una alternativa a los cátodos actuales, ya que principalmente muestran una buena ciclabilidad a  $55^\circ\text{C}$ <sup>[15]</sup>, temperatura que se alcanza con facilidad en los dispositivos electrónicos.

Como se ha mencionado anteriormente, uno de nuestros objetivos es preparar el material  $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  mediante un procedimiento de síntesis sencillo, rápido y que permita obtener productos de alta pureza en un tiempo corto para evitar el crecimiento de las partículas. Aunque el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ha sido sintetizado mediante el método de combustión<sup>[31]</sup>, en el caso de la espinela dopada con cromo, no se han encontrado referencias bibliográficas anteriores a este trabajo. Hasta ahora, los materiales  $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  se han sintetizado por procedimientos tales como: reacción de estado sólido <sup>[25]</sup>, método sol-gel <sup>[30]</sup>, precipitación <sup>[32]</sup>, Pechini <sup>[33]</sup>, hidrotermal <sup>[33]</sup> y activación mecánica <sup>[35]</sup> entre otros.

La síntesis por combustión se basa en una reacción química redox (oxidación-reducción o transferencia de electrones) que ocurre rápidamente y que está acompañada de eliminación de calor. Dependiendo de la naturaleza de los reactivos (sólido, líquido o gas) y de la cantidad de calor desprendida, puede hablarse de diferentes síntesis de combustión: Síntesis de auto propagación a alta temperatura (SHS), síntesis de combustión de baja temperatura (LCS), síntesis de combustión de disolución (SCS), combustión sol-gel, combustión volumen (explosión térmica), etc. En todos ellos se producen velocidades de calentamiento

rápidas y tiempos de reacción cortos, lo que permite ahorrar tiempo y reducir costes. De los métodos de combustión mencionados, el método de combustión de una disolución de los reactivos es un método relativamente reciente que tiene unos 15 años de historia. Este método consiste en calentar disoluciones acuosas que contienen cantidades estequiométricas de los reactivos, que actúan como oxidantes, y de un combustible. Los combustibles aportan la fuente de C y H que en la combustión forman el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  con la consecuente liberación de calor. Este puede ser urea, carbohidratos, ácido poliacrílico, glicina, hidracina<sup>[36]</sup>, etc.

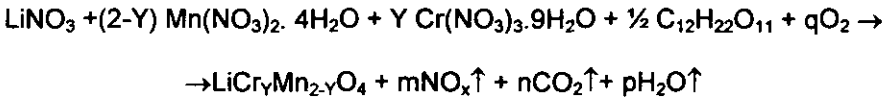
En este trabajo se ha mejorado el método de síntesis por combustión utilizando un nuevo combustible: azúcar (sacarosa) que es eficiente y más barato que los habituales. Se han ensayado diferentes contenidos de azúcar y se ha estudiado como transcurre la reacción y cómo aquellos contenidos afectan a la pureza del producto. También se ha determinado la temperatura a la cual se obtiene la muestra pura y de composición estequiométrica.

Una vez obtenidos los materiales estequiométricos, éstos se han caracterizado estructural y morfológicamente. También se ha medido la conductividad eléctrica de los materiales con diferente contenido en cromo y se ha realizado la caracterización electroquímica como materiales de cátodo en celdas de litio. Por último, con el fin de asegurar las ventajas del método de síntesis se ha comparado la respuesta electroquímica de la espinela de composición  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  sintetizada por el método de combustión frente al mismo material sintetizado por un método clásico de síntesis (reacción de estado sólido).

### 3.2 Síntesis de los materiales.

#### 3.2.1. Optimización del procedimiento de síntesis.

La síntesis de los materiales de composición  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  ( $0 \leq Y \leq 1$ ), se realizó de la siguiente manera: se disolvieron cantidades estequiométricas de los nitratos ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), en la mínima cantidad posible de agua destilada y seguidamente se añadió a la disolución la sacarosa (azúcar comercial). En la reacción de combustión, los nitratos de los metales actúan como oxidantes (O), y la sacarosa lo hace como combustible (C). En la bibliografía se ha descrito que la relación idónea<sup>[37,38]</sup> de combustibles frente a oxidantes en este tipo de reacciones es de C/O=1, (que corresponde a 0.5 moles de sacarosa). La reacción de combustión puede escribirse de la siguiente manera:



Teniendo en cuenta las condiciones en las que se ha llevado a cabo la reacción, no se ha considerado necesario ajustar los valores de  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

La disolución, que es de color azul oscuro debido al nitrato de  $\text{Cr}^{3+}$ , se calienta en placa calefactora a  $130^\circ\text{C}$  para llevar los reactivos a sequedad (figura III-2a). El producto, va tomando un aspecto de sirope de color marrón cuyo volumen aumenta a la vez que va adquiriendo una forma esponjosa (figura III-2b).



Figura III-2. Evolución de la síntesis por combustión de la disolución de los reactivos.

Finalmente se abren huecos en la masa por los cuales se producen desprendimiento de gases de color marrón, probablemente debidos a vapores nitrosos, luego tiene lugar una ignición espontánea y se obtiene un producto de color negro y en forma de polvo poco denso (figura III-2c).

La búsqueda de las condiciones óptimas de reacción se ha realizado sobre la composición  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ . Después, se ha procedido a sintetizar las composiciones  $Y=0.1$ ,  $Y=0.4$ ,  $Y=0.6$ ,  $Y=0.8$  e  $Y=1$ .

Para optimizar la cantidad de combustible necesaria se ha realizado la síntesis de los materiales utilizando las relaciones  $C/O=1$  y  $C/O=1.5$ , que corresponden a: 0.5 y 0.75 moles de sacarosa, respectivamente. Al utilizar 0.5 moles de sacarosa se producía una ignición muy débil y era necesario ayudarla aplicando la llama de una cerilla. Sin embargo, cuando se utilizaron 0.75 moles de sacarosa, la reacción procedía de manera espontánea y controlada. El rendimiento de la reacción fue del 98% y el tiempo para la síntesis de 3g de producto fue de tan solo 10 minutos. Por tanto, es evidente que la cantidad de sacarosa controla la velocidad de la reacción de combustión.

La cantidad de sacarosa también condiciona la pureza de los productos. En la figura III-3 se representan los diagramas de DRX de polvo correspondientes

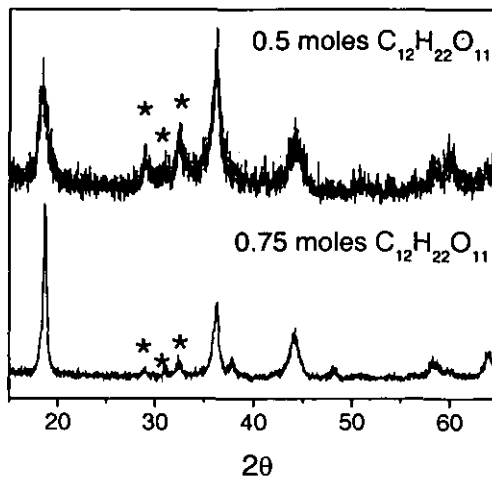


Figura III-3. Diagramas DRX de la espinela  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  sintetizada utilizando las cantidades de azúcar indicadas.



a la espinela  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  que han sido sintetizadas utilizando 0.5 y 0.75 moles de sacarosa (arriba y abajo respectivamente). En ambos diagramas, se aprecian los máximos de difracción debidos a la estructura espinela junto con otros máximos de difracción menos intensos (marcados con asteriscos) que son debidos a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  el cual aparece como una impureza. Estos máximos son de mayor intensidad cuando se utilizan 0.5 moles de azúcar que cuando se utilizan 0.75 moles, lo que indica mayor contenido de impureza en la muestra obtenida con 0.5 moles de sacarosa.

Con el fin de determinar el contenido de impureza  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  en el material que se obtuvo utilizando 0.75 moles de sacarosa, se prepararon mezclas de dicha muestra con diferentes cantidades de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Las mezclas se analizaron por DRX. En los diagramas DRX se midió la intensidad de la reflexión (103) ( $2\theta = 32.336$ ) del  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y ésta se representó frente a los porcentajes de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  de las mezclas (figura III-4). La dependencia lineal encontrada nos permitió determinar el contenido de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  a partir de la intersección de la recta con el eje de abcisas. Este valor resultó ser del 11% en peso de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

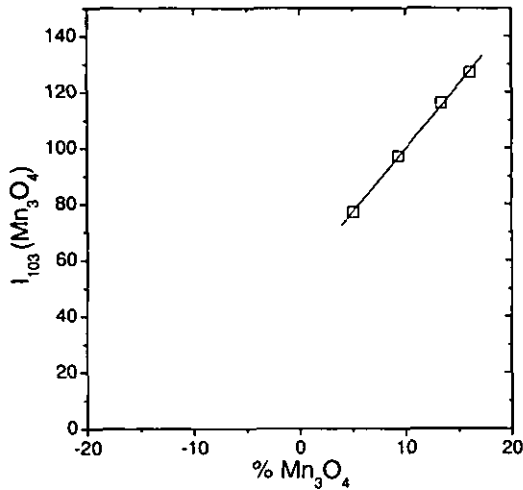


Figura III-4. Recta de calibrado de  $I_{103}$  frente al contenido en peso (%) de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  para el material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  que se obtuvo utilizando 0.75 moles de sacarosa.

Para eliminar la impureza de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  en los materiales, se realizó un tratamiento térmico de  $400^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Este tratamiento se eligió sobre la base de los resultados del análisis térmico, como se verá más adelante (apartado 3.2.2.).

El material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  puro se caracterizó por DRX y el valor del parámetro de red así como la fórmula química se dedujo a partir del refinamiento del diagrama DRX mediante el método Rietveld. Los resultados se recogen en la tabla III-1.

Tabla III-1. Parámetro de red, parámetro de oxígeno y fórmulas químicas deducidas del refinamiento Rietveld del material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  calentado a  $400^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

|                                  |  |
|----------------------------------|--|
| Temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) | 400  |
| Parámetro de red ( $\text{Å}$ )  | 8.2095(9)  |
| Parámetro oxígeno                | 0.2629(2)  |
| Fórmula química <sup>a</sup>     | $\text{Li}_{0.96(2)}\text{M}_{1.94(2)}\text{O}_4$  |
| Fórmula química <sup>b</sup>     | $\text{Li}_{0.96}(\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_{0.72}\text{Mn}^{4+}_{1.22}\text{O}_4$ |
| $R_p(\%)$                        | 10.8   |
| $R_{wp}(\%)$                     | 13.8   |
| $R_{\text{Bragg}}(\%)$           | 1.71   |

<sup>a</sup> A partir de los refinamientos Rietveld. M es para  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ .

<sup>b</sup> A partir de los refinamientos Rietveld y electroneutralidad.

La composición química que se ha deducido (tabla III-1) nos indica que este material tiene un déficit de cationes en posiciones octaédricas (posiciones 16(d) de la estructura espinela). La cantidad es 1.94 frente a 2 de la composición estequiométrica. Esto se traduce en un parámetro de red menor de lo esperado con respecto a la composición estequiométrica<sup>[39]</sup>. También se observa un contenido de Li (0.96) ligeramente menor que el contenido estequiométrico (1).

En la figura III-5a se presenta una micrografía TEM del material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  calentado a  $400^\circ\text{C}$  durante 1 hora junto a su correspondiente EDP. En la figura se observan partículas individuales de tamaño nanométrico (5-10 nm) formando agregados. El diagrama de difracción de electrones (EDP) formado por anillos concéntricos bien definidos, confirma la cristalinidad de las partículas y su pequeño tamaño. Por otra parte, en las partículas se observa la presencia de planos cristalinos. La transformada de Fourier (figura III-5c) realizada sobre la partícula individual de la figura III-5b ha permitido asignar la distancia interplanar a los planos  $\langle 111 \rangle$  de la estructura espinela.

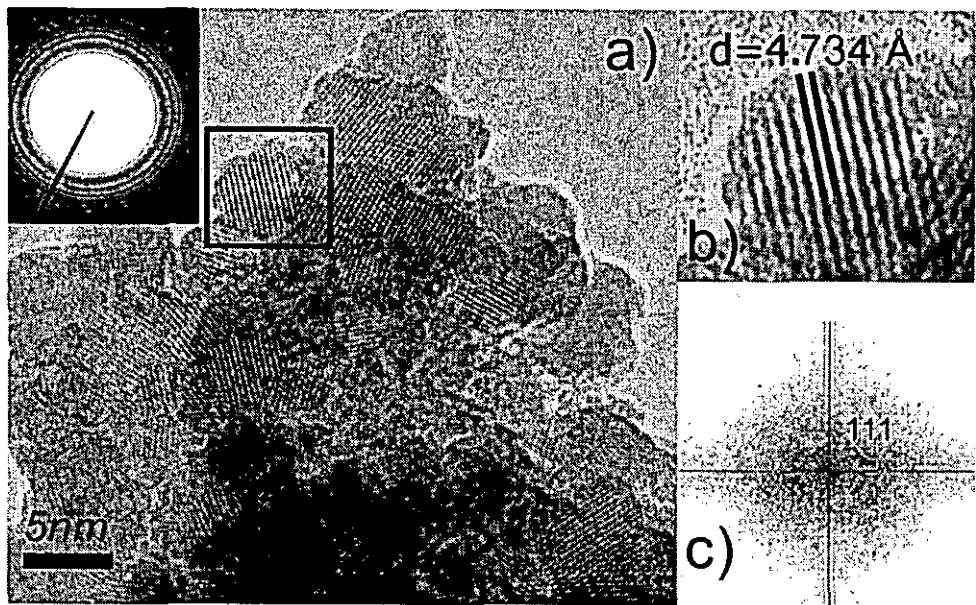


Figura III-5: a) Micrografía TEM del material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  calentado a  $400^\circ\text{C}$  durante 1 hora junto a su EDP. b) partícula individual ampliada, c) Transformada de Fourier correspondiente.

### 3.2.2. Determinación de la estequiometría de los materiales.

Para la obtención de los materiales puros y estequiométricos es necesario someter las muestras a un tratamiento térmico posterior. Para optimizar la

temperatura de tratamiento, las muestras obtenidas por combustión han sido estudiadas por análisis térmico. Las curvas TG/ATD recogidas en aire estático para el material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  recién preparado se presentan en la figura III-6a. En el calentamiento pueden distinguirse 3 etapas, que llamaremos A, B y C.

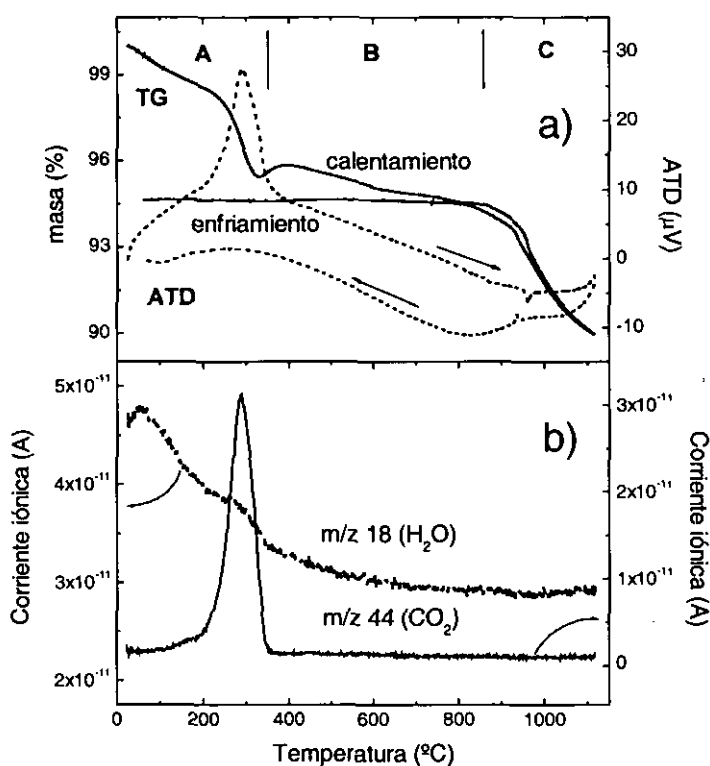


Figura III-6. a) Curva TG/ATD en aire estático del material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  recién preparado, b) Espectro de masas para el mismo material.

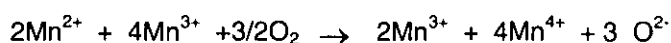
En la etapa A se observan dos pérdidas de masa, una pequeña pérdida entre temperatura ambiente y 200°C y otra mayor alrededor de los 300°C. En la etapa B se observa una ligera ganancia de peso seguida de una ligera pérdida, lo que define un máximo entorno a 400°C. A mayores temperaturas se ve una meseta (desde 750°C hasta 850°C). Por último, en la etapa C se observa una pérdida de masa. La curva ATD muestra un pico exotérmico pronunciado a 300°C

que coincide con la pérdida de masa acusada de la etapa A. En el proceso de enfriamiento, la curva TG muestra una ganancia de masa en la etapa C y una meseta a lo largo de las etapas B y A. La curva ATD no muestra pico alguno en el enfriamiento.

Para comprender las transformaciones que ocurren en la muestra de partida durante el calentamiento, se ha recogido y analizado el espectro de masas (EM) de los gases desprendidos durante el tratamiento térmico (figura III-6b) utilizando un gas inerte (Ar) como gas portador. El espectro de masas muestra señales correspondientes a  $m/z=18$  ( $H_2O$ ) y  $m/z=44$  ( $CO_2$ ). La señal del agua tiene dos máximos dentro de la etapa A, a  $100^\circ C$  y a  $300^\circ C$ . La señal del  $CO_2$  en cambio muestra un sólo máximo a  $300^\circ C$ . El máximo del agua a  $100^\circ C$ , se asocia a la pequeña pérdida de peso de la curva TG a bajas temperaturas y puede ser atribuido a la eliminación de humedad de la muestra. Los máximos de  $H_2O$  y de  $CO_2$  a  $300^\circ C$ , coinciden con el fuerte pico exotérmico en la curva ATD e indica que tiene lugar una reacción en la que se elimina  $H_2O$  y  $CO_2$ . Por tanto, la pérdida de masa que se observa hacia  $300^\circ C$  puede ser atribuida a la combustión de los compuestos orgánicos presentes en la muestra de partida. Estos compuestos orgánicos proceden del azúcar utilizado como combustible en la síntesis. Los compuestos orgánicos son amorfos porque en el diagrama de DRX de polvo no se detecta ningún máximo que pueda ser adscrito a un compuesto orgánico cristalino (ver figura III-3). El diagrama DRX solamente presenta los máximos típicos de la estructura espinela, y unos máximos de baja intensidad debidos a la impureza  $Mn_3O_4$  como ya ha sido dicho.

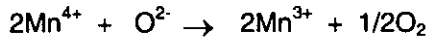
En la etapa B, durante el calentamiento, la curva TG muestra una pequeña ganancia de masa seguida de una pérdida igualmente pequeña. Tanto la ganancia como la pérdida parecen deberse a una incorporación y eliminación de oxígeno, pero esa pequeña cantidad no puede ser detectada en el espectro de masas.

Volviendo a los resultados de la curva TG, se ha encontrado que la ganancia de masa en la etapa B (0.4%) no concuerda con la cantidad de oxígeno que se requiere (1.15 %) para oxidar el 11% de impureza  $Mn_3O_4$  de la muestra de partida según:



En esta reacción  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$  son del  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  que se transforman en  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  respectivamente de la espinela, y el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  desaparece.

Por otra parte, la masa eliminada (1.4%) entre los 400°C y los 750°C se ha comparado con el oxígeno que se libera cuando la espinela deficiente en cationes se transforma en espinela estequiométrica. La espinela deficiente en cationes (ver la muestra calentada a 400°C en la tabla III-1) tiene un contenido en  $\text{Mn}^{4+}$  (1.22) que es mayor que el de la muestra estequiométrica (1.0). El exceso de  $\text{Mn}^{4+}$  puede ser reducido según la reacción:



A partir de la pérdida de masa experimental, hemos calculado que 0.18  $\text{Mn}^{4+}$  han sido reducidos y vemos que este dato está de acuerdo con el exceso de 0.22  $\text{Mn}^{4+}$  que se ha encontrado en la espinela deficiente en cationes.

Este resultado nos sugiere que las muestras no estequiométricas se transforman en estequiométricas con tratamientos térmicos superiores a 600°C. Con el fin de comprobarlo se ha realizado un refinamiento Rietveld de los diagramas DRX obtenidos en el material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  después de tratarlo a 600°C durante 1 hora y a 750°C durante 1 hora (tabla III-2).

Tabla III-2. Parámetro de red, parámetro de oxígeno y fórmulas químicas deducidas del refinamiento Rietveld del material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  calentado a las temperaturas indicadas.

| Temperatura (°C)             | 600  | 750   |
|------------------------------|--|---|
| Parámetro de red (Å)         | 8.2236(3)  | 8.2275(1)   |
| Parámetro oxígeno            | 0.2634(2)  | 0.2634(2)   |
| Fórmula química <sup>a</sup> | $\text{Li}_{0.98(2)}\text{Mn}_{1.98(2)}\text{O}_4$                                       | $\text{Li}_{1.00(5)}\text{Mn}_{2.01(1)}\text{O}_4$                        |
| Fórmula química <sup>b</sup> | $\text{Li}_{0.98}(\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_{0.90}\text{Mn}^{4+}_{1.08}\text{O}_4$ | $\text{Li}_1(\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_1\text{Mn}^{4+}_1\text{O}_4$ |
| $R_p(\%)$                    | 10.2   | 10.1  |
| $R_{wp}(\%)$                 | 15.1   | 15.8  |
| $R_{Bragg}(\%)$              | 1.77   | 1.65  |

La composición química deducida (tablas III-1 y III-2) nos confirma que el material calentado a 400°C aunque es puro, presenta cierta deficiencia catiónica que va desapareciendo en la muestra tratada a 600°C. La muestra tratada a 750°C ya es estequiométrica (M es 1.94, 1.98 y 2.01 a 400°C, 600°C y 750°C respectivamente).

En la etapa C de la curva TG durante el calentamiento se produce la descomposición de la estructura espinela. La pérdida de masa que se observa es debida al oxígeno liberado en esta descomposición<sup>[40]</sup>.

En el entriamiento, la etapa C es reversible ya que: i) se recupera la masa perdida en el calentamiento y ii) la estructura espinela también se recupera (como se comprueba por DRX en la figura IV-1). Sin embargo las etapas A y B no son reversibles en el enfriamiento ya que ambas están asociadas con la eliminación de residuos orgánicos procedentes de la síntesis, eliminación de la impureza  $Mn_3O_4$  y obtención de la espinela estequiométrica.

En ensayos posteriores se ha comprobado que es suficiente un tratamiento a 700°C durante 1 hora para completar la estequiometría de los materiales. Por eso se ha elegido esta temperatura para calentar los materiales de  $LiCr_YMn_{2-Y}O_4$  y se ha procedido a su caracterización estructural y medida de propiedades eléctricas y electroquímicas.

### **3.2.3. Dependencia de la estabilidad térmica con el contenido de cromo.**

En este apartado se va a estudiar si el contenido de cromo de las espinelas  $LiCr_YMn_{2-Y}O_4$  va a influir en su comportamiento térmico.

La figura III-7a presenta las curvas TG de los materiales  $Y=0.2$ , e  $Y=0.4$  calentados a 700°C, la muestra  $Y=0$  ( $LiMn_2O_4$ ) se ha incluido con el fin de comparar los resultados. En la figura se observa que las espinelas permanecen estables hasta los 800°C. A partir de esta temperatura, se observa un cambio en la pendiente de las curvas (marcado con una flecha en la figura). A medida que aumenta la cantidad de Cr, este cambio en la pendiente es menos evidente. La temperatura a la que tiene lugar el cambio de pendiente, temperatura  $T_{C1}$ , se

considera como el límite de estabilidad térmica de las espinelas, ya que se ha demostrado que a esta temperatura las espinelas experimentan una pérdida de oxígeno, como ya ha sido comentado. Si atendemos a las curvas ATD (figura III-7b) se observa un pequeño escalón a la misma temperatura a la que tiene lugar el cambio de pendiente de la curva TG. Se observa que el valor de la temperatura  $T_{C1}$  aumenta a medida que lo hace el contenido en Cr de las muestras.

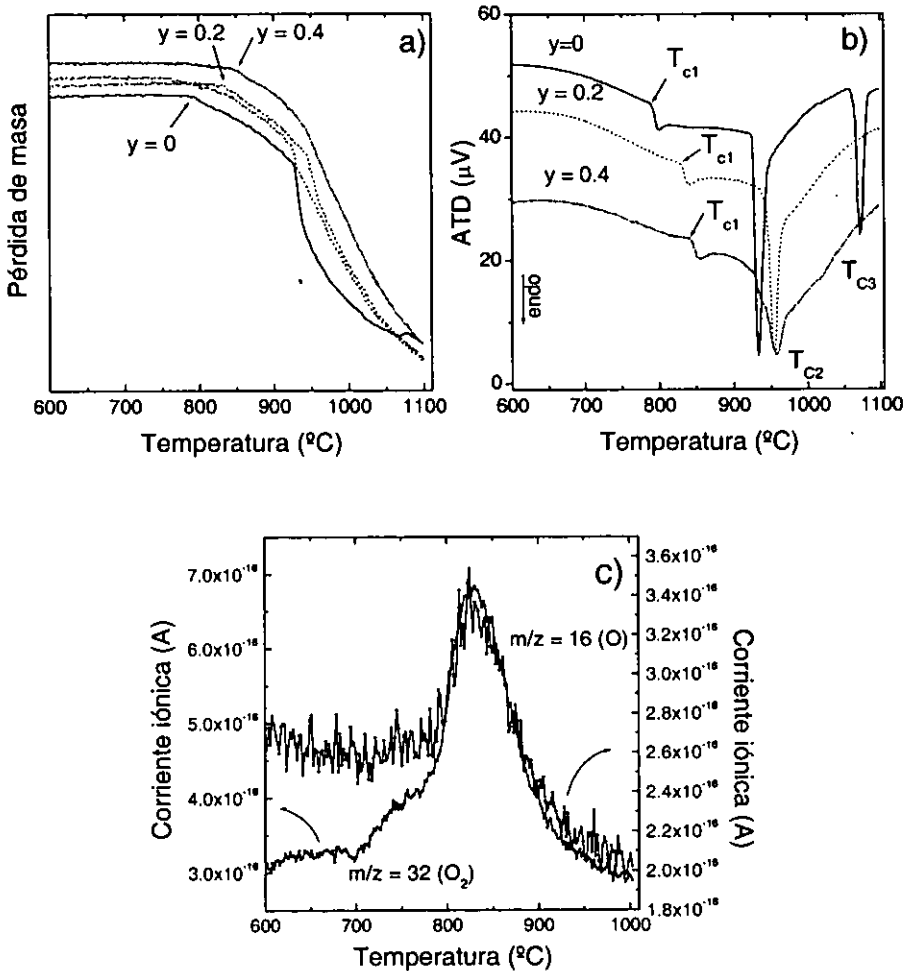


Figura III-7. a) Resultados del análisis térmico de las espinelas  $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $Y=0, Y=0.1$  e  $Y=0.4$ ); a) Curvas TG (las curvas se han desplazado en el eje Y para mayor claridad; b) Curvas ATD, c) Espectro de masas.



Entre la temperatura  $T_{C1}$  y  $1100^{\circ}\text{C}$ , la curva TG presenta una pérdida de peso muy acusada que se corresponde con un pico endotérmico en la curva ATD (temperatura  $T_{C2}$ ). Al comparar estos termogramas con los obtenidos para la espinela  $Y=0$  ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), se observa que este pico se desplaza a mayor temperatura (de  $933^{\circ}\text{C}$  a  $954^{\circ}\text{C}$ ) para  $Y=0.2$  aunque luego se mantiene constante al aumentar la cantidad de cromo en el compuesto, sin embargo, se ensancha y aparece cada vez peor definido.

Por último, la curva ATD de la espinela  $Y=0$  ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) revela un tercer pico endotérmico a  $1140^{\circ}\text{C}$ , (temperatura  $T_{C3}$ ), el cual no está presente en las muestras dopadas. Es posible que este pico esté desplazado hacia mayor temperatura y quede fuera del rango de trabajo. Los termogramas obtenidos para la muestra  $Y=0.2$  hasta  $1200^{\circ}\text{C}$  ( que es el límite del equipo) no presentan este segundo pico endotérmico.

Como se observa en la figura III-7a, durante el enfriamiento, las espinelas recuperan toda la masa perdida (sólo se ha representado  $Y=0.2$ ). El espectro de masas recogido en atmósfera de Ar simultáneamente, indica que la pérdida de masa que experimentan las muestras es debida a la eliminación de oxígeno (figura III 7c), el cual es recuperado al enfriar, dando lugar a la formación de la espinela inicial.

A partir de las curvas ATD, hemos obtenido los valores de las temperaturas  $T_{C1}$  y  $T_{C2}$ . Los valores se han representado frente a la cantidad de cromo en la espinela (figura III-8). Vemos que ambas temperaturas aumentan entre  $Y=0$  e  $Y=0.2$ . Pero cuando  $Y>0.2$ , la temperatura  $T_{C2}$  permanece constante mientras que la temperatura  $T_{C1}$  aumenta de manera lineal con el contenido en Cr.

Como se ha indicado anteriormente, la temperatura  $T_{C1}$  puede considerarse como el límite de estabilidad térmica de la espinela. En efecto, Yamaguchi et al.<sup>[41]</sup> señalaron que la entalpía estándar de formación de los materiales  $\text{LiC}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  aumenta con el contenido en cromo. Los valores comprenden desde  $-1411.6$  KJ/mol para la espinela  $Y=0.083$  hasta  $-1430.7$ kJ/mol para el compuesto de  $Y=0.333$ . El valor determinado para la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  es  $-1404.2$  kJ/mol. Este aumento de la entalpía de formación de las espinelas dopadas con cromo, y que es opuesto al determinado por el mismo autor para las

espinelas dopadas con Ni y Co está de acuerdo con el aumento casi lineal de la temperatura  $T_{C1}$ .

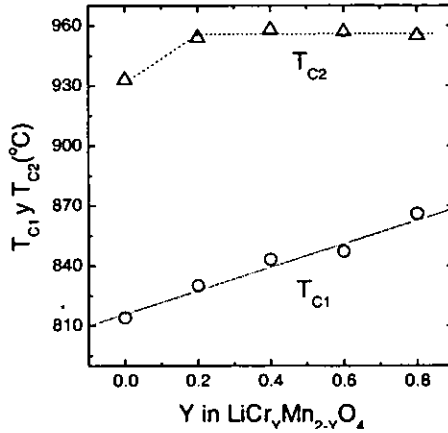


Figura III-8. d) variación de  $T_{C1}$  (O) y  $T_{C2}$  ( $\Delta$ ) vs. Y en  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  determinado a partir de las curvas ATD.

La mejora de la estabilidad térmica de las espinelas dopadas con Cr podría explicarse sobre la base de la energía de estabilización octaédrica, siendo para el  $\text{Cr}^{3+}$  de 53.7 Kcal/mol (=224.83 kJ/mol) y para el  $\text{Mn}^{3+}$  de 32.4 Kcal/mol (135.65 kJ/mol) <sup>[42]</sup>. De esta manera, la progresiva sustitución de  $\text{Mn}^{3+}$  por  $\text{Cr}^{3+}$  en las posiciones octaédricas, aporta una energía de estabilización adicional en las espinelas, que se traduce en un aumento de su estabilidad frente a la temperatura.

### 3.2.4. Variación del parámetro de red con el contenido de cromo:

En la figura III-9a se recogen los diagramas DRX para los materiales  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  calentados a 700°C durante 1 hora. Como consecuencia del desplazamiento de los picos hacia valores de  $2\theta$  mayores, a medida que aumenta el contenido en cromo, se produce una progresiva disminución del parámetro de red. En la figura III-9b se ha representado los valores del parámetro de red obtenidos a partir del ajuste de los máximos de DRX. Estos resultados, que están en acuerdo con los obtenidos por otros autores, <sup>[43]</sup> nos indican que la red se contrae por el menor tamaño del catión  $\text{Cr}^{3+}$  que sustituye al  $\text{Mn}^{3+}$ . En efecto, el

radio del  $\text{Cr}^{3+}$  de 0.0615nm es más pequeño que el  $\text{Mn}^{3+}=0.0645\text{nm}$  [44]. Además, como la energía de enlace del  $\text{CrO}_2$  es mayor que la del  $\text{MnO}_2$  (tipo- $\alpha$ ) [45], los enlaces Cr-O son más fuertes que los enlaces Mn-O y esto favorece que la red se comprima, resultando en una disminución del parámetro de red al aumentar el contenido de  $\text{Cr}^{3+}$ .

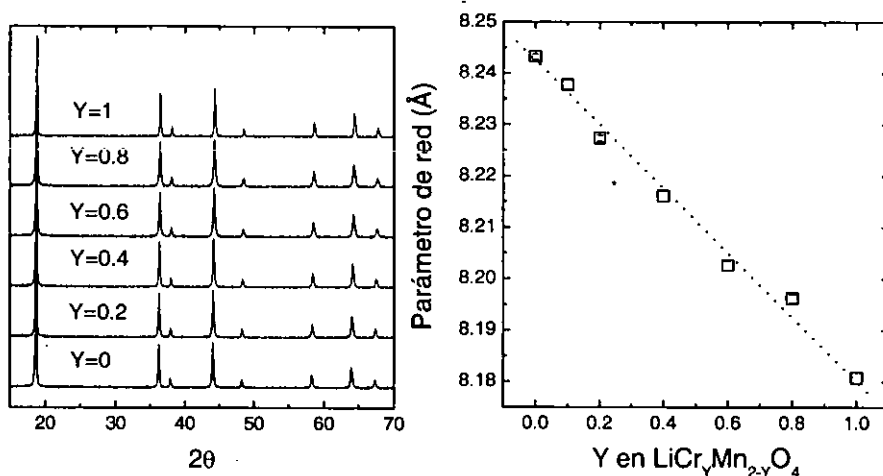


Figura III-9: a) Diagramas DRX de los materiales  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  calentados a  $700^\circ\text{C}$  durante 1 hora. b) Variación del parámetro de red en función del contenido en cromo.

### 3.2.5. Síntesis de los materiales de $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$ por reacción de estado sólido. Comparación con la síntesis por combustión.

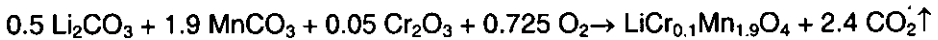
El objetivo de este apartado consiste en comparar los materiales obtenidos por el método de combustión con los materiales obtenidos por el método de síntesis más utilizado en la bibliografía, que es el de reacción de estado sólido. Para ello se ha sintetizado la espinela de composición  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  por ambos procedimientos.

#### 3.2.5.1. Síntesis por reacción de estado sólido.

El método convencional de reacción de estado sólido conlleva la mezcla mecánica por molienda de los reactivos (óxidos, carbonatos, etc.), seguido de un

calentamiento a alta temperatura y durante tiempos más o menos largos. En determinados casos, la temperatura de calentamiento se aumenta progresivamente y después de cada tratamiento se muele la mezcla y esta se estudia por DRX para ver como avanza la reacción. En general se obtienen materiales con un tamaño de partícula del orden de 1  $\mu\text{m}$ .

En nuestro caso, cantidades estequiométricas de los reactivos ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) se mezclaron homogéneamente en mortero de ágata y después la mezcla se trató a  $750^\circ\text{C}$  durante 24h. Tanto la rampa de calentamiento como de enfriamiento fue de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Para obtener el material puro el producto se mezcló de nuevo en mortero de ágata y se sometió a un tratamiento térmico similar al anterior.

### **3.2.5.2. Síntesis por combustión.**

Esta síntesis se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.2.1. Después la muestra se trató a  $700^\circ\text{C}$  durante 1 hora para eliminar las impurezas orgánicas y para conseguir la espinela estequiométrica. Por tanto, las temperaturas de tratamiento de los dos métodos de síntesis han sido muy similares:  $750^\circ\text{C}$  para la reacción de estado sólido y de  $700^\circ\text{C}$  para el método de combustión. No obstante, la duración de ambos procedimientos ha sido muy diferente: 1 hora para la síntesis por combustión frente a 48 horas de la síntesis por reacción de estado sólido.

### **3.2.5.3. Caracterización de los materiales obtenidos por los dos procedimientos de síntesis.**

La figura III-10 presenta los diagramas de difracción de DRX de los materiales  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  sintetizados por estado sólido (a) y por combustión (b). En ambos diagramas se observa únicamente la presencia de la fase espinela. Se

ha calculado el parámetro de red y en ambos casos se han obtenido valores muy similares: 8.2373 (9) Å para la espinela sintetizada por estado sólido y de 8.2377 (9) Å para la espinela sintetizada por combustión.

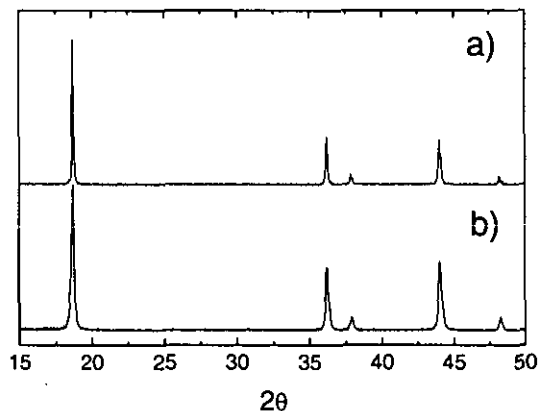


Figura III-10. Diagramas de DRX de la espinela  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  sintetizada por reacción de estado sólido (a) y por combustión (b).

En la figura III-11 se exponen las micrografías TEM más representativas de los dos materiales de composición  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  sintetizados por reacción de estado sólido (figura III-11a) y por combustión (figura III-11b). Como puede

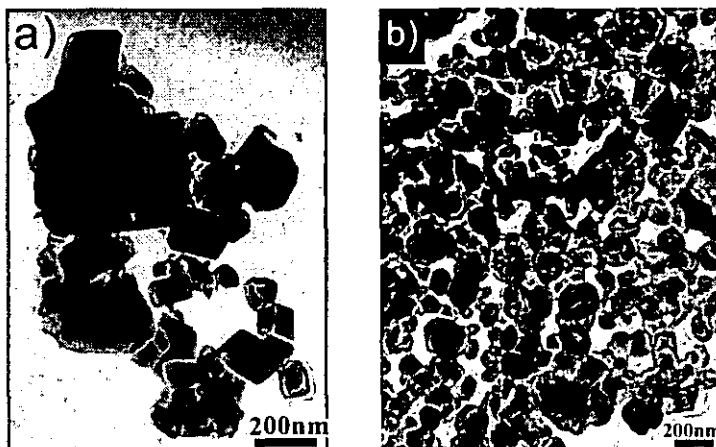


Figura III-11. Micrografías TEM de los materiales  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  sintetizados por reacción de estado sólido (a) y por combustión (b).

apreciarse, la muestra sintetizada por estado sólido presenta partículas con un tamaño mayor que la muestra por combustión. En las micrografías TEM también se pone de manifiesto la heterogeneidad en los tamaños de la muestra sintetizada por estado sólido. A partir de las micrografías se ha estimado el tamaño medio de las partículas. Los resultados de la distribución de los tamaños se han representado en forma de histogramas (Figura III-12).

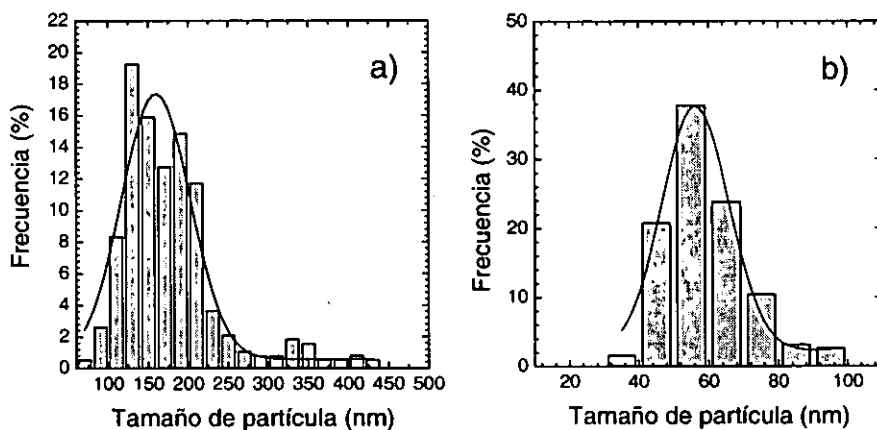


Figura III-12: Histogramas correspondientes al material  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  sintetizado por: a) Síntesis por estado sólido, b) combustión.

En el histograma de la muestra obtenida por reacción de estado sólido (figura III-12a) se observa que la mayoría de las partículas siguen una distribución gaussiana con un máximo a 160 nm y una desviación estándar de 43 nm. Sin embargo, también hay un porcentaje de partículas de tamaño más grande por lo que el tamaño medio es ligeramente mayor: 177 nm y su desviación estándar de 62 nm. El histograma de la muestra obtenida por combustión (figura III-12b) se ajusta bien a una función gaussiana con un tamaño medio de 54 nm y una desviación estándar de 11 nm.

Como se verá más adelante, las diferencias entre los materiales obtenidos por ambos métodos de síntesis no radica solamente en el tamaño de partícula sino que incide directamente sobre el comportamiento electroquímico.

### 3.3. Conductividad eléctrica.

Es importante conocer la conductividad eléctrica del material activo de cátodo ya que la reacción electroquímica consistente en la extracción/inserción de iones  $\text{Li}^+$  en este tipo de materiales conlleva una oxidación/reducción del metal de transición y esto implica un transporte de electrones dentro del material de cátodo. En este trabajo se ha medido la conductividad eléctrica de los materiales  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  sintetizados por combustión y calentados a  $700^\circ\text{C}$  durante 1 hora y se ha estudiado como afecta el contenido de Cr a la conductividad del material.

La conductividad se calcula a partir de los valores de resistencia obtenidos en los diagramas de impedancia. En la figura III-13 se muestra el diagrama de impedancia obtenido a la temperatura de 200K para el material  $Y=0.2$ . En el diagrama de impedancia se observan dos arcos, uno a altas frecuencias y otro a bajas frecuencias. La ausencia de una línea inclinada (spike) a las bajas frecuencias pone de manifiesto el hecho de que estos materiales son conductores electrónicos de tipo  $n$  <sup>[46]</sup>. Los dos arcos muestran unas capacidades de 10pF y de 5 $\mu\text{F}$  respectivamente, de manera que podemos asociar el primero con la conductividad de interior de grano (conducción electrónica dentro de los granos) y el segundo arco con la conductividad de borde de grano (conducción electrónica a través de la frontera de granos contiguos). Cada arco puede ajustarse a un circuito equivalente. Cada circuito a su vez está formado por una resistencia (R) con un condensador universal (CPE), dispuestos en paralelo y ambos circuitos están conectados entre sí en serie. Los arcos pueden ajustarse a la siguiente ecuación:

$$Z^* = Z^*_{ig} + Z^*_{bg}$$

en donde

$$1/Z^*_{ig} = 1/R_{ig} + B(i\omega^n_{ig}) + i\omega C_{\infty} \quad \text{y} \quad 1/Z^*_{bg} = 1/R_{bg} + D(i\omega^n_{bg})$$

$R_{ig}$  y  $R_{bg}$  son las resistencias de los arcos de alta (resistencia del interior de grano) y baja frecuencia (resistencia de borde de grano) respectivamente, y B y D son los

parámetros de los condensadores universales (CPE) correspondientes a los arcos de alta y baja frecuencia. También se ha considerado  $C_\infty$  que tiene en cuenta la capacidad del sistema a frecuencias muy elevadas. A partir de los ajustes de los dos arcos (línea sólida) se han deducido los valores de  $R_{ig}$  y  $R_{bg}$  para los materiales  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  tratados a  $700^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

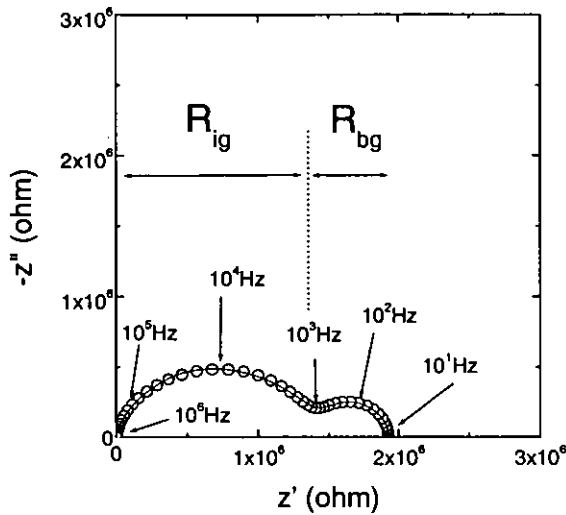


Figura III-13. Diagrama de impedancia (parte imaginaria vs. parte real) obtenido a 200K para el material  $Y=0.2$  calentado a  $700^\circ\text{C}$  durante 1h.

Los valores de la conductividad de interior y de borde de grano se calculan aplicando la ecuación  $\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S}$ , donde R es la resistencia de interior o de borde de grano, L el es espesor de la pastilla cilíndrica y S la superficie circular de la pastilla. En este caso vamos a estudiar la influencia de la cantidad de cromo sobre la conductividad del interior de grano. Los valores se recogen en la columna correspondiente de la tabla III-3.

En la figura III-14 se representa la variación de la conductividad ( $\sigma T$ ) frente a la inversa de la temperatura ( $1000/T$ ) para los materiales  $Y=0.2$  e  $Y=0.8$ . Para temperaturas por encima de 180K se observa que  $\sigma T$  sigue una dependencia lineal, lo que puede explicarse según el modelo propuesto por Mott de movimiento



electrónico asistido por fonones de la red ("phonon-assisted hopping of small polaron" <sup>[47]</sup>). Los iones que podrían participar en la conducción en este tipo de materiales son; o bien los iones Mn, es decir, Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> o bien los iones Cr, es decir Cr<sup>3+</sup> y probablemente Cr<sup>2+</sup> ó Cr<sup>4+</sup>.

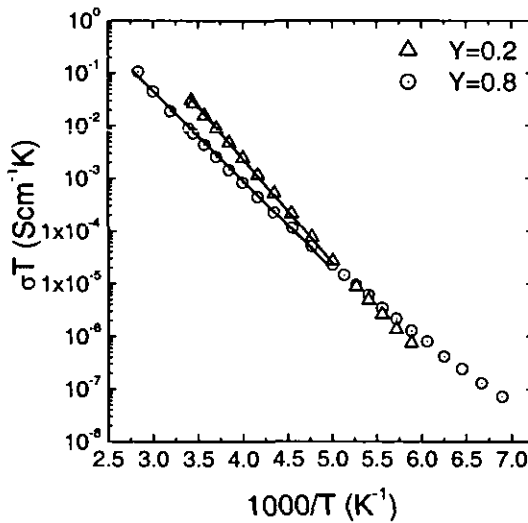


Figura III-14. Dependencia con la temperatura (1000/T) de la conductividad (σT) para las muestras Y=0.2 y Y=0.8. Las líneas rectas representan los ajustes a la ecuación III-1 a partir de los cuales se han deducido W y α.

La ecuación que se ha utilizado para el ajuste de los resultados experimentales es:

$$\sigma T = \nu_0 [ e^2 c (1-c) / k_B R ] \exp (-2\alpha R) \exp (-W/k_B T) \quad (\text{Ec. III-1})$$

Donde  $\nu_0$  es la frecuencia óptica del fonón ( $1.8 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  que se deduce del espectro IR <sup>[48]</sup>),  $e$  es la carga del electrón,  $c$  es la relación de concentraciones de los iones de transición,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $R$  se refiere a la distancia Mn-Mn (como se deduce de  $R = a\sqrt{2}/4$ , en donde "a" es el parámetro de red cúbico),  $\alpha^{-1}$  es la distancia de localización de la función de onda tipo-s en cada sitio del metal de transición y  $W$  es la energía de activación para el

salto. Como la conductividad disminuye con la sustitución de Mn por Cr, éste último no contribuye a la conducción, de manera que como concentración de iones,  $c$ , hemos tomado el cociente  $\text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+})$ . Por tanto, podemos adscribir la dependencia lineal  $\sigma T$  vs.  $1000/T$  al movimiento de electrones entre los primeros vecinos de los iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ .

De los ajustes realizados se ha deducido  $W$  y  $\alpha$ , que se recogen en las columnas correspondientes de la tabla III-3. La energía de activación ( $W$ ) sólo disminuye muy ligeramente cuando aumenta el contenido de cromo.

Tabla III-3. Valores obtenidos a partir de los ajustes de las figuras III-14 y III-15.

| Y en $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ | W (eV) | $\alpha$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | $N(E_F)$ ( $\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$ ) | $\sigma$ (a 293K) $\text{Scm}^{-1}$ |
|---|--------|--------------------------------|---|-------------------------------------|
| 0.2   | 0.375  | 0.143                          | $8 \cdot 10^{16}$                           | $1.04 \cdot 10^{-4}$                |
| 0.4   | 0.335  | 0.273                          | $2.3 \cdot 10^{18}$                         | $8.9 \cdot 10^{-5}$                 |
| 0.8   | 0.327  | 0.495                          | $1.36 \cdot 10^{19}$                        | $2.9 \cdot 10^{-5}$                 |
| 1   | 0.289  | -                              | -   | $6.1 \cdot 10^{-6}$                 |

Por otra parte vemos que a bajas temperaturas, esto es, por debajo de 180K, los datos experimentales de  $\sigma T$  se apartan sistemáticamente de la línea recta y no pueden ser ajustados a la ecuación III-1. En esta región, la conductividad depende con la temperatura según el modelo de "variable-range hopping" [49], es decir, los electrones saltan entre los iones  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  más alejados de los primeros vecinos. Aquí la energía de activación es menor que  $W$  y varía con la temperatura. La dependencia de la conductividad sigue la siguiente expresión:

$$\sigma = \sigma_0 \exp [(-T_0/T)]^{1/4} \quad (\text{Ec. III-2})$$

donde  $\sigma_0$  es una constante y  $T_0 = 19.44\alpha^3/k_B N(E_F)$ ;  $N(E_F)$  es la densidad de estados en el nivel de Fermi.

En la figura III-15 se muestra la dependencia de  $\sigma$  frente a  $T^{-1/4}$ . La dependencia lineal indica que el modelo "variable range hopping" se cumple para la conductividad dc a bajas temperaturas. A partir de los ajustes se ha deducido  $T_0$  y a partir de este parámetro se ha calculado  $N(E_F)$  (tabla III-3). Se ve que  $N(E_F)$  aumenta con el contenido de Cr en los materiales  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$ .

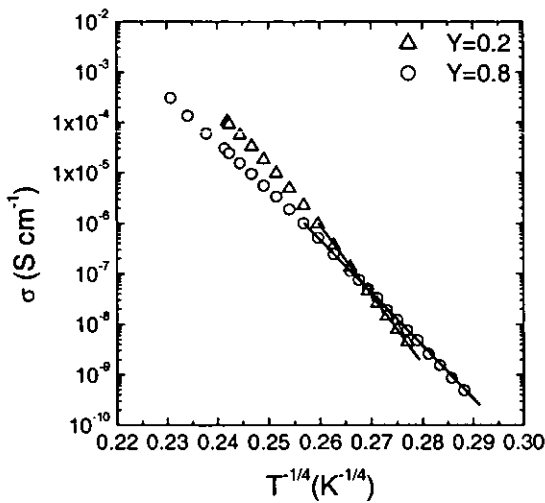


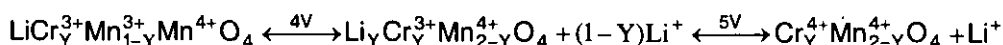
Figura III-15. Dependencia con la temperatura ( $T^{-1/4}$ ) de la conductividad para los materiales  $Y=0.2$  e  $Y=0.8$ .

En la tabla III-3 también se ha recogido la conductividad medida a temperatura ambiente para las muestras con diferente contenido en Cr. Estos resultados están de acuerdo con los publicados por Molenda et al <sup>[50]</sup>. La conductividad disminuye al aumentar la cantidad de Cr en el material ya que éste no contribuye a la conducción y además está sustituyendo al Mn, que es el ión conductor, como ya ha sido discutido.

Por último vemos que los valores de conductividad son  $10^{-5}$ - $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ , por lo que para conseguir un cátodo con mayor conductividad eléctrica (del orden de  $1 \text{ Scm}^{-1}$ ) que facilite el transporte electrónico, se ha añadido una pequeña cantidad de negro de carbono y el cátodo se ha procesado como un material compuesto para proceder a la caracterización electroquímica.

### 3.4. Caracterización electroquímica.

El comportamiento electroquímico de los materiales de cátodo depende de cómo se produzca la extracción/inserción de los iones  $\text{Li}^+$  al mismo tiempo que sucede la oxidación/reducción de los metales de transición. Este tipo de materiales presentan dos regiones en las cuales el potencial es casi constante (plateau) a 4V y 5V. En el primero, el catión electroquímicamente activo es el Mn, en el segundo, el catión activo es el Cr. Las reacciones químicas que tienen lugar pueden escribirse como:



En la figura III-16a se muestra una curva de descarga (potencial frente a grado de inserción de litio) del material  $\text{LiCr}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  calentado a  $700^\circ\text{C}$  durante 1 hora en donde se observan los dos plateaux a aproximadamente 5V y 4V. También se ha representado su curva derivada (figura III-16b) para determinar con precisión el potencial en el que aparecen los plateaux mencionados. El plateau a 4V está formado a su vez por dos plateaux muy próximos: 4.12V y 3.98V. El plateau de mayor potencial aparece a 4.91V.

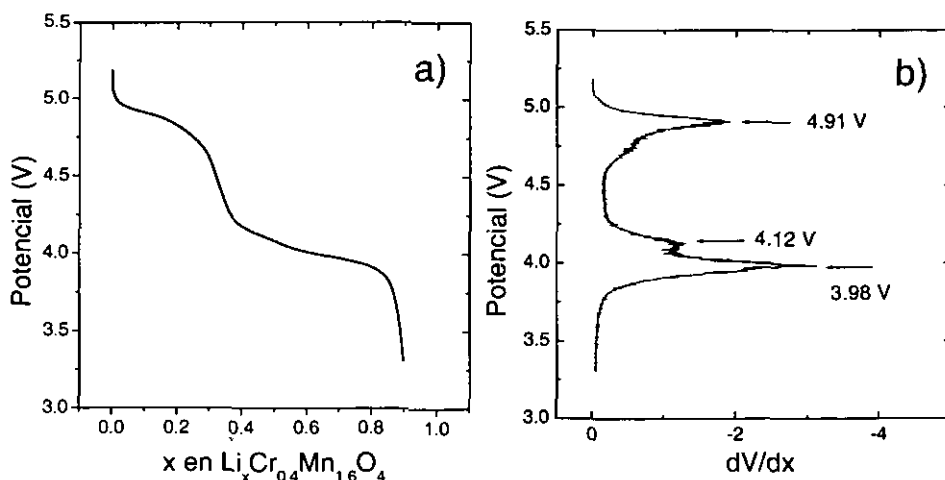


Figura III-16. a) Curva de descarga vs. grado de inserción de  $\text{Li}^+$  para el material  $Y=0.4$ ; b) Curva derivada. 3.4V-5.2V. Corriente C/5 ( $0.52 \text{ mAcm}^{-2}$ )

En la figura III-17 se representan las curvas de descarga del primer ciclo obtenidas para los materiales  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  con diferente contenido en Cr. El rango de potencial de medida ha sido 3.4-5.2V. En todos los casos la corriente aplicada fue de  $2.6 \text{ mAcm}^{-2}$  (que corresponde a C/1) entendiéndose como C/1 la descarga realizada en 1h. La corriente puede ser calculada a partir de la capacidad teórica de  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  y de la masa del material activo de cátodo presente en el composite (20mg aprox.). La densidad de corriente se obtiene dividiendo la corriente aplicada por la superficie del electrodo ( $1.13 \text{ cm}^2$ ). En la gráfica se ve que el plateau a 5V aumenta a medida que crece el contenido de Cr. El aumento del plateau a 5V conlleva una disminución del plateau de 4V lo que está de acuerdo con el hecho de que los iones  $\text{Cr}^{3+}$  sustituyen a los iones  $\text{Mn}^{3+}$ . Los valores de capacidad obtenidos son ligeramente superiores a los reportados por Sigala et al.<sup>[25]</sup> incluso habiendo utilizado una corriente 15 veces superior que en el caso de este autor.

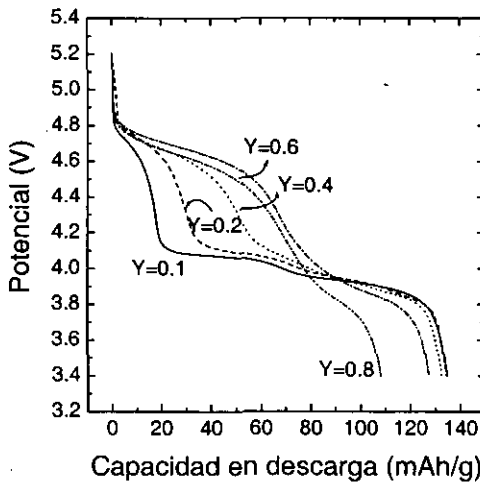


Figura III-17: a) Curvas de descarga en el 1<sup>er</sup> ciclo para los materiales  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$ . 3.4-5.2V. Corriente C ( $2.6 \text{ mAcm}^{-2}$ ).

A partir de las curvas de descarga, se ha calculado el grado de inserción de Li ( $\Delta x$ ) en cada etapa (4V y 5V) para todas las composiciones y se ha representado frente a la cantidad de dopante. Los resultados se exponen en la

figura III-18. El grado de inserción para cada etapa ( $\Delta X_{4V}$  y  $\Delta X_{5V}$ ) se obtiene dividiendo la capacidad experimental que se obtiene a partir de las curvas de descarga entre la capacidad teórica para cada etapa. El grado de inserción total se ha calculado como la suma de los grados de inserción parciales. Las líneas rectas corresponden a la evolución teórica que se puede predecir a partir de los contenidos de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ . Se observa que los valores experimentales de  $\Delta X_{4V}$  decrecen con el contenido en Cr y siguen una dependencia lineal muy próxima a la esperada. No obstante, para bajos contenidos de Cr, los valores de  $\Delta X_{4V}$  son ligeramente inferiores a los esperados. Por su parte, en el caso de los valores experimentales de  $\Delta X_{5V}$ , se ve que se aproximan a los teóricos cuando  $Y \leq 0.4$  pero que cuando el contenido en Cr es  $Y > 0.4$ ; se obtienen valores anormalmente menores de los esperados. Esto parece indicar que cuando hay poco cromo, la pérdida de capacidad afecta principalmente al Mn mientras que al aumentar la cantidad de Cr en la espinela el efecto se invierte y la pérdida de capacidad es debida al Cr. En la figura III-18 también se ha representado el grado de inserción total. Este parámetro se mantiene constante para contenidos de Cr  $Y \leq 0.4$ , aunque con un valor inferior a 1, y decrece apreciablemente cuando  $Y > 0.4$ .

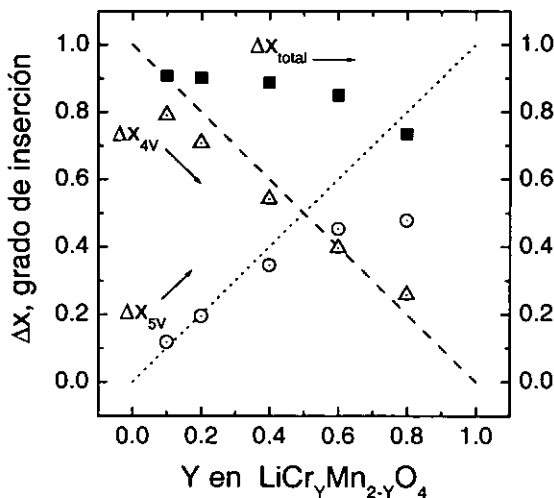


Figura III-18. Grado de inserción para la primera descarga vs. Y en  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$ :  $\Delta X_{4V}$  (Δ),  $\Delta X_{5V}$  (O),  $\Delta X_{total}$  (■), 3.4V-5.2V. Corriente C (2.6  $\text{mAcm}^{-2}$ ).

También se ha estudiado la ciclabilidad de los materiales  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$ . Los experimentos de carga/descarga se realizaron aplicando una corriente de  $C/2$  ( $1.3 \text{ mAcm}^{-2}$ ) en carga y de  $C$  ( $2.6 \text{ mAcm}^{-2}$ ) en descarga. En la figura III-19 se han representado algunas de las curvas de descarga de los materiales  $Y=0.1$  e  $Y=0.8$  para un número creciente de ciclos

Se observa que en el material con bajo contenido en Cr ( $Y=0.1$ ) (figura III-19a) después de 100 ciclos, la capacidad a los 4V cae desde los 109 a los 93  $\text{mAhg}^{-1}$  (15% de pérdida) mientras que la capacidad a 5V disminuye solamente de 21 a 19  $\text{mAhg}^{-1}$  (10% de pérdida). Cuando el contenido de cromo es elevado  $Y=0.8$  (figura III-19b), ambos plateaux pierden capacidad con el ciclado. Aunque parece que la pérdida es más acusada en la región de los 5V, resulta difícil estimar la pérdida de capacidad en 4V ya que este plateau es muy pequeño y además el potencial al cual sucede la reacción electroquímica es cada vez menor y queda fuera del rango de medida.

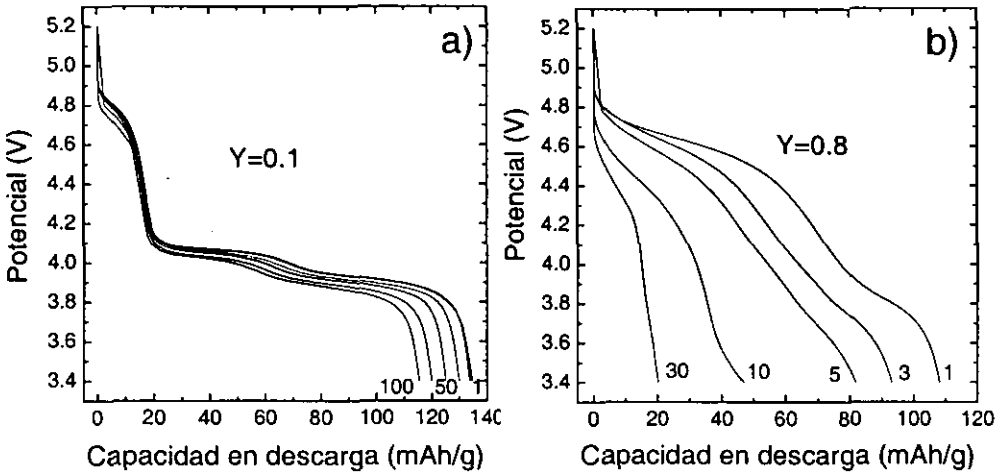


Figura III-19. Curvas de descarga para los materiales a)  $Y=0.1$  y b)  $Y=0.8$ . Se han indicado los ciclos correspondientes. 3.4V-5.2V. Corriente  $C$  ( $2.6 \text{ mAcm}^{-2}$ ).

En la figura III-20 se representa cómo varía la capacidad total, es decir, la capacidad debida a la suma de ambas capacidades a 4V y 5V, frente al número

de ciclos para los materiales  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$ . Se ve que la caída de capacidad depende de la cantidad de cromo en el compuesto. La pérdida de capacidad es más acusada en los primeros ciclos a medida que aumenta el contenido de cromo en el material. Por encima de un cierto número de ciclos la capacidad tiende a alcanzar un valor estable. Por ejemplo, en el caso del material  $Y=0.4$  que es una composición intermedia, se observa una caída suave en la primera región similar al de  $Y=0.1$  y posteriormente (a partir del ciclo 30) el comportamiento es similar al de composición  $Y=0.8$  ya que la capacidad cae de manera pronunciada y luego alcanza un valor estable de 60mAh/g. La muestra  $Y=0.8$  pasa de tener una capacidad en descarga de 110mAh/g a 20 mAh/g en solamente 20 ciclos, manteniéndose luego en este valor. La composición que tiene mejor respuesta electroquímica en ciclado es la  $Y=0.1$ . En este caso se puede apreciar que la capacidad disminuye linealmente hasta el ciclo 100.

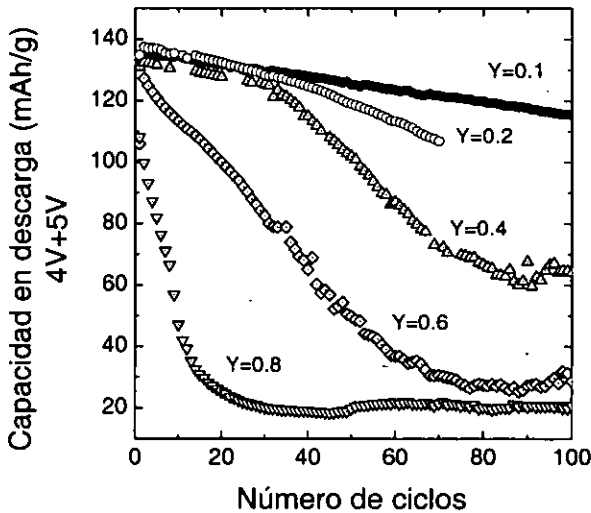


Figura III-20. Capacidad en descarga total (4V+5V) vs. número de ciclos para los materiales  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  calentados a  $700^\circ\text{C}$  1 hora. 3.4V-5.2V. Ciclado en C ( $2.6 \text{ mAcm}^{-2}$ ).

Se ha determinado la ciclabilidad ( $cc$ ) utilizando la expresión:

$$Q_n = Q_1 \cdot cc^{(n-1)} \quad (\text{Ec. III-3})$$



donde  $Q_n$  es la capacidad en el ciclo  $n$ ,  $Q_1$  es la capacidad en el primer ciclo, y  $n$  es el número de ciclos. El valor obtenido en el caso de  $Y=0.1$  es de 99.91% después de 100 ciclos. La ciclabilidad calculada en el ciclo 10 para la muestra  $Y=0.8$  es de 57%.

Con el fin de entender mejor el proceso que tiene lugar se han estudiado los cambios introducidos en la microestructura utilizando la técnica EFTEM. Para mantener la disposición del material compuesto, se han preparado secciones planas de los electrodos como alternativa al método de suspensión. El estudio se ha realizado en el material con peor ciclabilidad ( $Y=0.8$ ) y las secciones planas se han preparado, antes y después de someterlo a 100 ciclos de carga y descarga.

En la figura III-21 se muestra la imagen sin filtrar (a) y las correspondientes

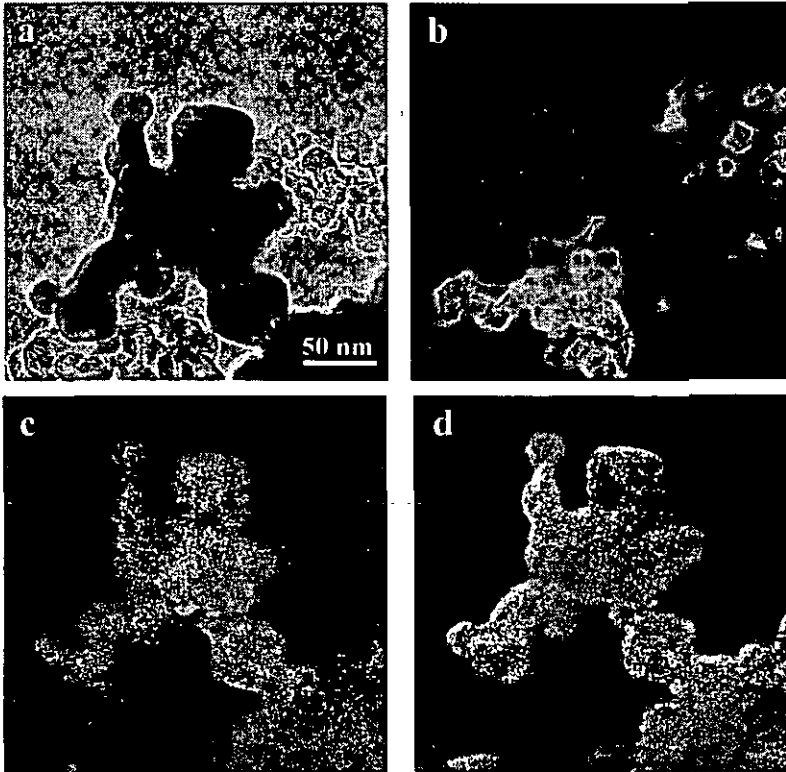


Figura III-21: Imágenes EFTEM de la sección plana del material  $Y=0.8$  calentado a  $700^{\circ}\text{C}$  antes de ciclar: a) imagen sin filtrar, b) mapa del carbón, c) mapa del manganeso, d) mapa del cromo

imágenes filtradas con los mapas de composición de C, Mn y Cr (b, c, d, respectivamente) para el material compuesto  $Y=0.8$  antes de ciclar. En las imágenes filtradas el contraste más claro corresponde al elemento que se está analizando. Puede observarse que tanto el Mn como el Cr están homogéneamente repartidos en las partículas analizadas.

En la figura III-22 se presentan las imágenes (sin filtrar y filtradas) para el material compuesto  $Y=0.8$  pero después de ser ciclado (100 ciclos de carga/descarga). Hay que destacar que aparentemente el tamaño de las partículas no ha cambiado, como puede observarse. El Mn aparece uniformemente distribuido, pero al observar la imagen filtrada con el mapa del Cr (fig III-22d), se

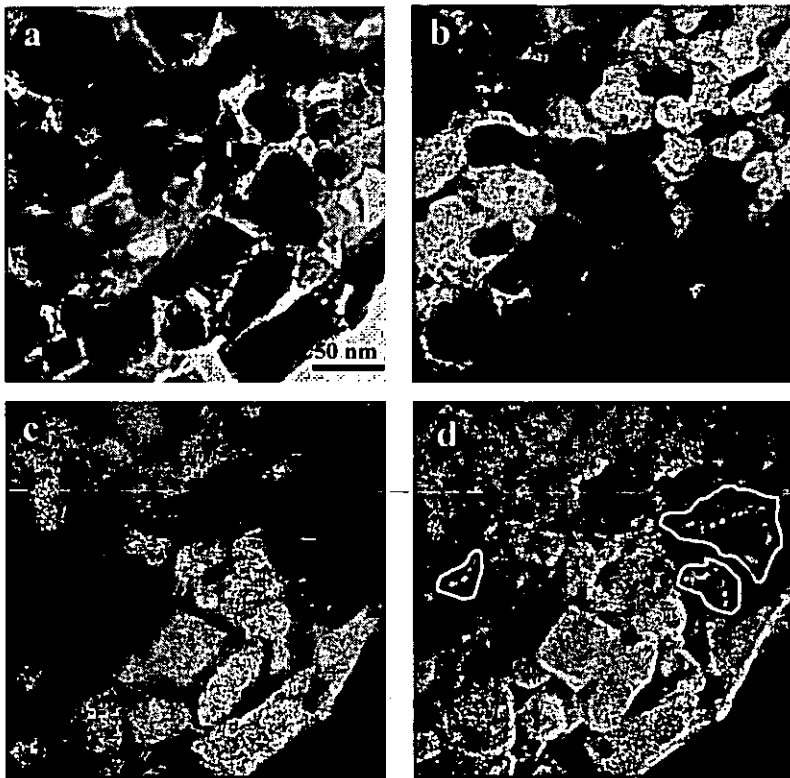


Figura III-22: Imagen EFTEM de la sección plana del material  $Y=0.8$  calentado a  $700^\circ\text{C}$  después de ciclar a) imagen sin filtrar, b) mapa del carbón, c) mapa del manganeso, d) mapa del cromo.

observa la presencia de cromo que se ha segregado y que aparece sobre el carbón (marcado en la figura). Hay que remarcar que el procesado de estos electrodos mediante el adelgazamiento iónico que se utiliza para preparar las muestras puede inducir a cierta amorfización de los materiales pero no a la segregación de otras fases. Este hecho se pone de manifiesto ya que en la figura III-21d, antes del ciclado no se observa la presencia de Cr en otras zonas que no correspondan a la espinela.

Por tanto las imágenes EFTEM apoyan la idea de que el ciclado produce una segregación de cromo, que se puede atribuir al mal comportamiento electroquímico de las muestras con alto contenido en cromo.

#### **3.4.1. Comportamiento electroquímico de los materiales $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ sintetizados por reacción de estado sólido y combustión.**

En el apartado 3.2.5. se comprobó la bondad del método de síntesis por combustión de solución frente al método de reacción de estado sólido, en cuanto a tiempo de reacción y tamaño de las partículas resultantes. En este apartado se va a estudiar la estabilidad con el número de ciclos, así como la respuesta electroquímica frente a la corriente, para el material  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  sintetizado por ambos procedimientos.

En la figura III-23 se muestran los resultados de ciclabilidad obtenidos sometiendo a las muestras a cargas en C/2 ( $1.3 \text{ mAcm}^{-2}$ ) y descargas en C ( $2.6 \text{ mAcm}^{-2}$ ). El rango de voltaje en este caso ha sido 3.4V-4.4V. A partir de los resultados obtenidos se ha calculado el valor de la ciclabilidad para los dos materiales. El material sintetizado por combustión tiene una ciclabilidad del 99.92% frente al 99.87% de la espinela sintetizada por reacción de estado sólido. Además, el material sintetizado por combustión presenta una mayor capacidad en descarga inicial.

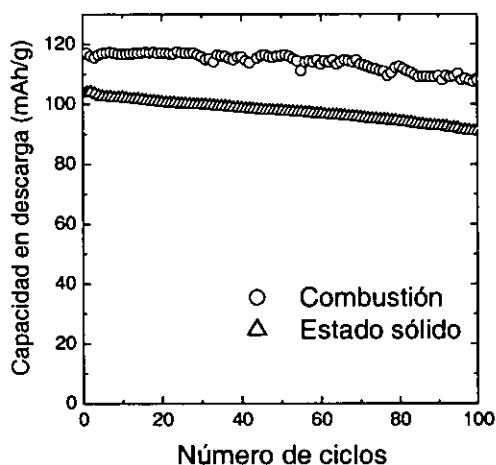


Figura III-23: Capacidad en descarga vs. número de ciclos para las muestras  $Y=0.1$  sintetizadas por combustión (O) y síntesis por reacción de estado sólido ( $\Delta$ ). 3.4V-4.4V. Corriente C ( $2.6 \text{ mAcm}^{-2}$ ).

Los resultados de la respuesta electroquímica de ambos materiales frente a la corriente se presentan en la figura III-24a. Para corrientes bajas, se observa que las capacidades de ambos materiales son muy similares. Cuando la corriente es mayor, la capacidad disminuye más rápidamente en el material sintetizado por estado sólido que para el de combustión. A medida que aumenta la corriente, las diferencias entre los valores de capacidad obtenidos para ambos materiales van acentuándose cada vez más. La zona marcada con el recuadro corresponde a los valores obtenidos para las corrientes C/5, C/2, C, 2C, 3C y 4C y han sido representados en la figura III-24b. La muestra sintetizada por combustión pasa de tener una capacidad de  $118 \text{ mAhg}^{-1}$  en C/5 a  $94 \text{ mAhg}^{-1}$  en 3C (esto supone un 20% de pérdida). Por su parte, el material sintetizado por reacción en estado sólido tiene una capacidad de  $114 \text{ mAhg}^{-1}$  en C/5 y de  $72 \text{ mAhg}^{-1}$  en 3C (suponiendo un 36% de pérdida de capacidad con la corriente).

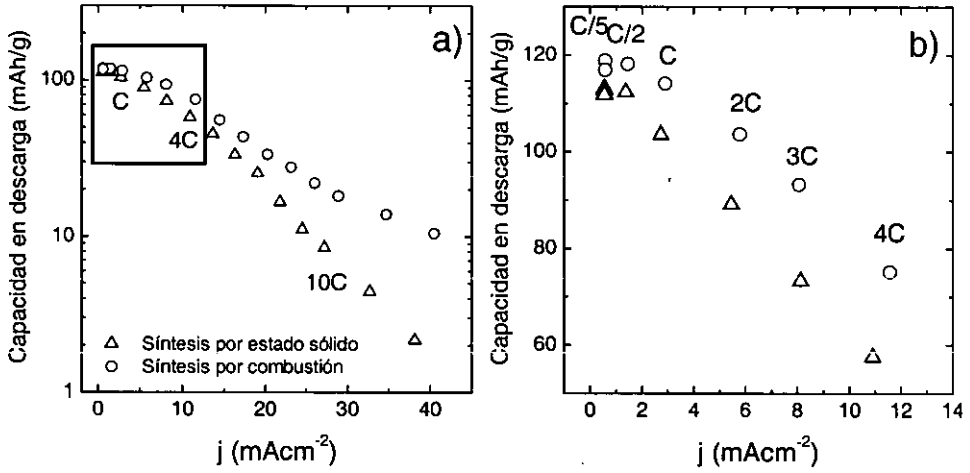


Figura III-24. a) Capacidad en descarga frente a la densidad de corriente para las muestra sintetizada por combustión (O) y síntesis por reacción de estado sólido(Δ), b) zona ampliada marcada en la figura a).

El menor tamaño de partícula y una mayor homogeneidad en tamaño puede explicar la mejor respuesta electroquímica frente a la densidad de corriente de la espinela sintetizada por combustión con respecto al otro procedimiento de síntesis.

## **Capítulo 4:**

*Influencia del tamaño de partícula sobre la respuesta electroquímica de los materiales de cátodo.*

---

## **4.1. Introducción**

En el capítulo anterior se ha puesto de manifiesto que la capacidad de descarga medida a densidades de corriente crecientes, presenta ciertas diferencias para materiales de la misma composición ( $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ) que habiendo sido sintetizados por distintos métodos daban lugar a tamaños de partícula diferentes.

Parece evidente, que el tamaño de partícula condiciona el valor de la capacidad medida. La razón fundamental es que el ión  $\text{Li}^+$  tiene que ser capaz de difundir por toda la partícula para que se produzca la reacción electroquímica y se obtenga el mayor valor de capacidad posible. En el proceso intervienen dos parámetros: La distancia de difusión (tamaño de partícula) y el coeficiente de difusión ( $\tilde{D}$ ) de estado sólido (velocidad con la que el ión litio difunde a través de la estructura<sup>[51]</sup>). Podemos por tanto pensar que el electrodo ideal para trabajar a altas corrientes (tiempos cortos) consistirá en un material de tamaño nanométrico (pequeña distancia de difusión) y con un alto coeficiente de difusión.

Con el fin de profundizar en este estudio y entender cual es el efecto del tamaño de partícula en la capacidad en descarga, en este capítulo hemos preparado materiales de cátodo con distintos tamaños de partícula, sometiendo los materiales sintetizados por combustión a tratamientos térmicos en un amplio rango de temperaturas (400°C-1100°C). Se ha estudiado cómo el tratamiento térmico influye sobre el tamaño de partícula y cómo éste influye en la capacidad en descarga, así como en el coeficiente de difusión.

## 4.2. Caracterización de los materiales.

### 4.2.1. Influencia de la temperatura sobre el tamaño de partícula.

Con el fin de reducir el número de variables, se ha elegido el material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  para realizar los tratamientos térmicos y estudiar la influencia de éstos sobre el tamaño de partícula. La espinela obtenida por combustión a  $130^\circ\text{C}$  se ha tratado a diferentes temperaturas:  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  y  $1100^\circ\text{C}$  durante 1 hora. En algunos casos se ha variado el tiempo de calentamiento, por ejemplo  $750^\circ\text{C}$  durante 24 horas y  $900^\circ\text{C}$  durante 3 horas. En todos los casos sin embargo, la velocidad de calentamiento y enfriamiento ha sido de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

En la figura IV-1 se presentan los diagramas DRX de polvo obtenidos para el material  $Y=0.2$  tratado a  $400^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  y  $1100^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

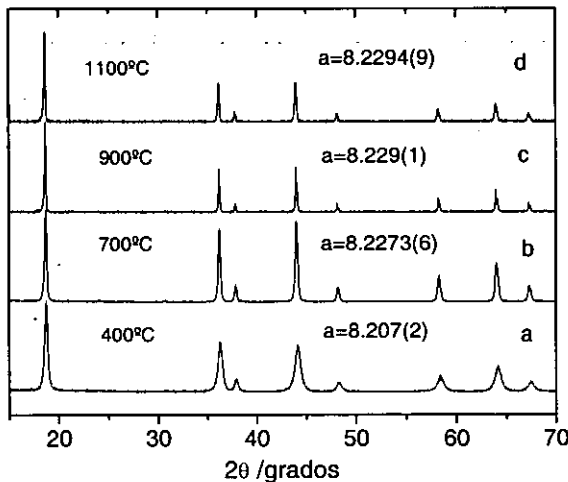


Figura IV-1. Diagramas de DRX del material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  calentado a las temperaturas indicadas.

En todos los diagramas sólo se observan los máximos correspondientes a la fase espinela, pero a medida que aumenta la temperatura de tratamiento hay que destacar dos aspectos: a) se produce un estrechamiento de los máximos, lo cual indica un aumento del tamaño de partícula y un aumento de la cristalinidad,



b) los máximos de difracción se desplazan hacia ángulos menores, lo que implica un aumento del parámetro de red con el tratamiento térmico. Por encima de 700°C el parámetro de red permanece prácticamente constante.

A partir de la anchura a mitad de altura de los máximos y aplicando la ecuación de Scherrer se ha calculado el tamaño de cristal (dominio coherente de difracción) para el material sometido a diferentes temperaturas. Los resultados están recogidos en la columna correspondiente de la tabla IV-1.

*Tabla IV-1. Variación del tamaño de cristal y del tamaño de partícula para el material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  calentado a diferentes temperaturas. Datos obtenidos a partir de los diagramas de DRX y TEM.*

| <b>Temperatura de tratamiento</b> | <b>Tiempo (h)</b> | <b>Tamaño de cristal (nm) DRX</b> | <b>Tamaño de partícula (nm) TEM</b> | <b>Desviación estándar (nm)</b> |
|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| <b>Recién preparada</b>           | -                 | 7                                 | -                                   |                                 |
| <b>400</b>                        | <b>1</b>          | 12                                | 9                                   | 4                               |
| <b>600</b>                        | <b>1</b>          | 30                                | -                                   | -                               |
| <b>700</b>                        | <b>1</b>          | 48                                | 46                                  | 12                              |
| <b>750</b>                        | <b>1</b>          | 81                                | 88                                  | 25                              |
| <b>750</b>                        | <b>24</b>         | 161                               | 185                                 | 60                              |
| <b>900</b>                        | <b>1</b>          | -                                 | 494                                 | 158                             |
| <b>900</b>                        | <b>3</b>          | -                                 | 620                                 | 184                             |
| <b>1000</b>                       | <b>1</b>          | -                                 | 1134                                | 270                             |
| <b>1100</b>                       | <b>1</b>          | -                                 | 1560                                | 496                             |

Se observa que a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, también aumenta el tamaño de cristal ( 7 nm en el material recién preparado y 161 nm en el material tratado a 750°C durante 24 horas). Por encima de esta

temperatura fue imposible determinar el tamaño de cristal aplicando la ecuación de Scherrer debido a las limitaciones experimentales de la técnica.

Es conocido que por el método de Scherrer se obtiene un valor promediado de los tamaños de cristal, es decir, podrían coexistir cristales con tamaños muy diferentes o bien partículas policristalinas que enmascaran el tamaño de partícula real, siendo el método aplicado incapaz de diferenciarlas. Con el fin de comprobar este aspecto, se ha realizado un estudio paralelo por microscopía TEM. Para realizar este estudio, se han obtenido unas 10-15 micrografías por cada muestra. Algunas de las micrografías más representativas se presentan en la figura IV-2. Puede observarse que en todos los casos se trata

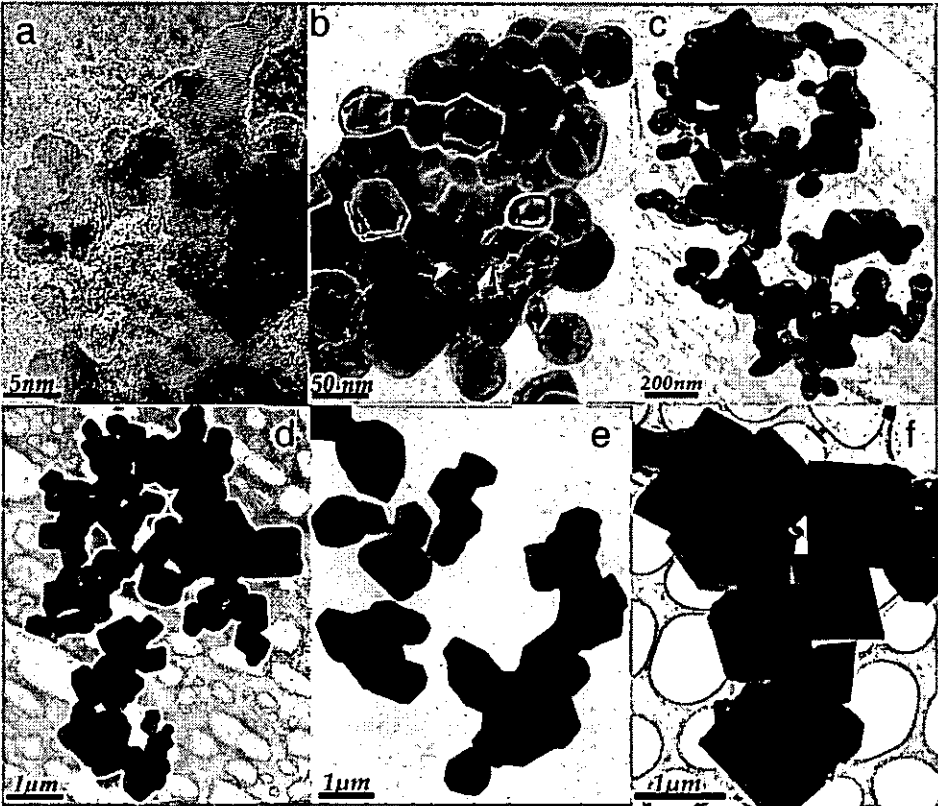


Figura IV-2. Micrografías TEM del material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  calentado a las temperaturas: a) 400°C, b) 700°C, c) 750, d) 900°C, e) 1000°C y f) 1100°C durante 1 hora.

de partículas individuales, con caras bien definidas. Las partículas presentan un tamaño homogéneo, el cual aumenta de manera sustancial con la temperatura de tratamiento. A medida que aumenta el tamaño se define mejor la forma (octaédrica) de las partículas.

Para calcular de forma precisa el tamaño de partícula y su distribución, se ha utilizado el programa Semper6+ y se han representado los histogramas correspondientes, es decir se ha representado el número de partículas (%) en función de de los tamaños (nm) para cada temperatura de tratamiento (figura IV-3).

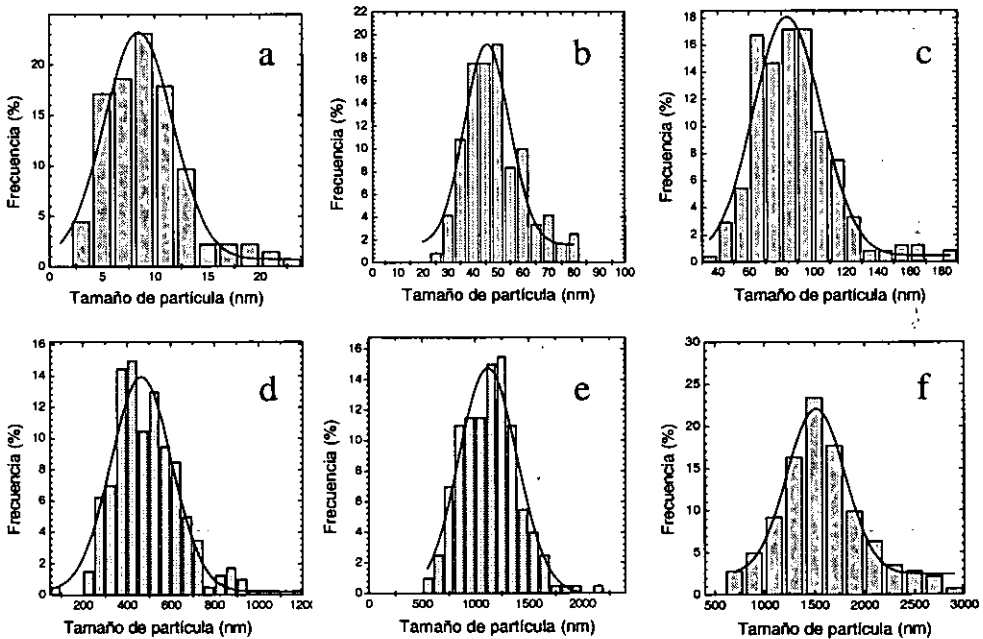


Figura IV-3. Histograma de la distribución del tamaño de partícula y ajuste a una gaussiana del material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  calentado a las temperaturas:

a) 400°C, b) 700°C, c) 750, d) 900°C, e) 1000°C y f) 1100°C durante 1 hora.

Estas distribuciones se ajustan bien a una función gaussiana. A partir de los ajustes se ha determinado el tamaño de partícula medio y la desviación estándar. Estos parámetros se han recogido en la columna correspondiente de la tabla IV-1. Hay que destacar que a medida que aumenta el tamaño medio también

aumenta la desviación estándar, y lo hace de una manera proporcional. Esto indica que la distribución de tamaños sigue siendo homogénea independientemente del tratamiento térmico que se le aplique. En la tabla IV-1 se puede ver que el tamaño de cristal deducido por DRX está en buen acuerdo con el tamaño medio de partícula obtenido por TEM. Este hecho parece indicar que las partículas son monocristalinas.

Para confirmar que efectivamente las partículas son monocristales, se ha utilizado la difracción de electrones. En la figura V-4 se presenta una imagen HRTEM de la muestra  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  calentada a  $900^\circ\text{C}$  durante 1 hora (con un tamaño medio de partícula de 498 nm). En la imagen correspondiente se observan los planos cristalográficos  $\langle 111 \rangle$  ( $d=4.751\text{Å}$ ) a lo largo del eje de zona  $[011]$ . En el EDP se observan los máximos correspondientes a la estructura espinela orientada en el eje de zona  $[011]$ . La obtención de un EDP de puntos confirma que se trata de partículas monocristalinas.

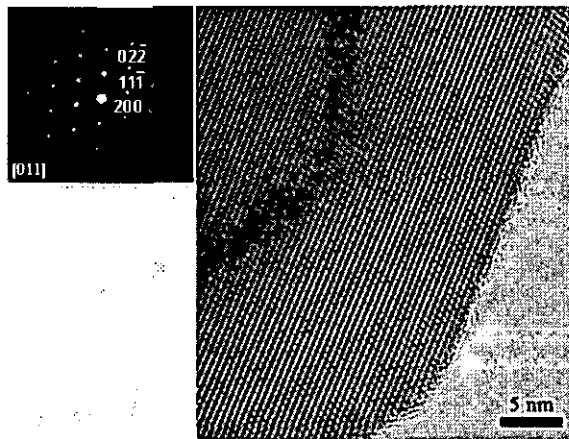


Figura IV-4. Imagen HRTEM y correspondiente SAEDP en el eje de zona  $[011]$ , del material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  calentada a  $900^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

A partir de todos los resultados obtenidos, en la figura IV-5 se ha representado la variación del parámetro de red y del tamaño medio de partícula en función de la temperatura de tratamiento. En la figura se puede apreciar que hasta

700°C el parámetro de red (motivos abiertos) crece porque se está formando el compuesto estequiométrico, como se ha discutido en el capítulo anterior. En este intervalo, el tamaño de partícula crece pero el aumento de tamaño (motivos sólidos) es moderado. Una vez se ha alcanzado la estequiometría, es decir, a 700°C, el tratamiento a mayores temperaturas produce un crecimiento importante de las partículas pero el parámetro de red permanece constante.

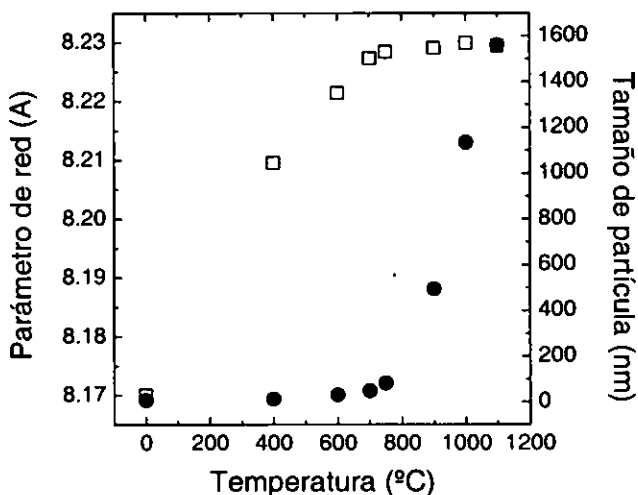


Figura IV-5. Variación del parámetro de red (□) y del tamaño de partícula (●) del material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  para las diferentes temperaturas de tratamiento durante 1h.

#### 4.2.2. Influencia del contenido en Cr en el tamaño de partícula.

Otro de los puntos de interés, es determinar si la cantidad de dopante (Cr) influye en el tamaño de partícula resultante. Para ello, se ha realizado un estudio similar al anterior en la muestra  $\text{LiCr}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$ . Del mismo modo, los tamaños de cristal se han calculado por el método de Scherrer, a partir de sus diagramas DRX de polvo. Los resultados se recogen en la columna correspondiente de la tabla IV-2.

En la figura IV-6 se representan las micrografías TEM del material de composición  $Y=0.8$  tratado a 700°C, 750°C y 1100°C durante 1 hora. Para esta

composición, también se observa un crecimiento del tamaño de partícula con los tratamientos térmicos y se ve como las caras de las partículas van adquiriendo una forma octaédrica más definida.

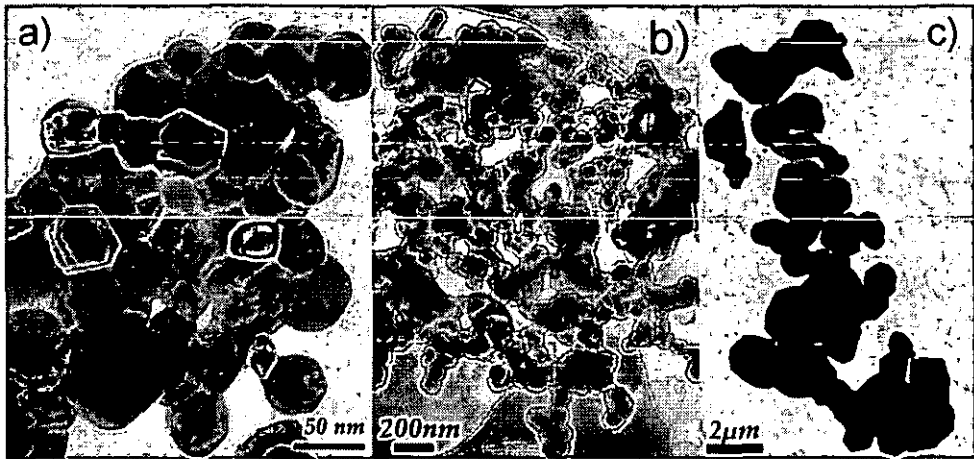


Figura IV-6. Micrografías TEM del material  $\text{LiCr}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$  calentado a las temperaturas: a) 700°C, b) 750°C y c) 1100°C durante 1 hora.

En la figura IV-7 se presentan los histogramas de la distribución de tamaños de partícula para la muestra  $\text{LiCr}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$ . Se observa que también se ajustan bien a funciones gaussianas como en el caso del material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ . Los resultados se recogen en la columna correspondiente de la tabla IV-2.

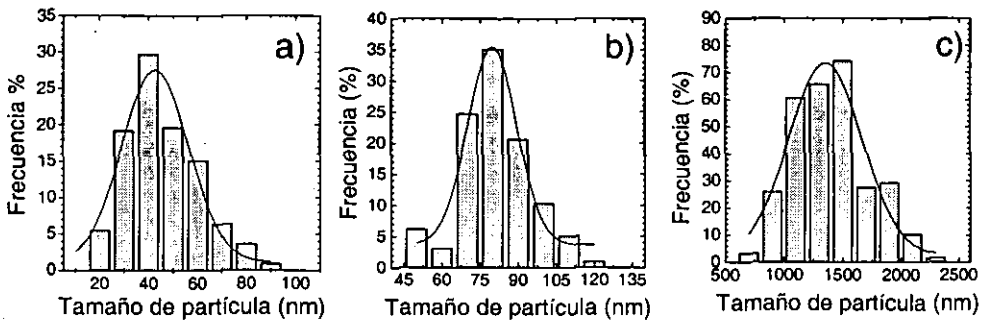


Figura IV-7: Histograma de la distribución del tamaño de partícula y ajuste a una gaussiana del material  $\text{LiCr}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$  calentado a las temperaturas: a) 400°C, b) 700°C, c) 750, d) 900°C, e) 1000°C y f) 1100°C durante 1 hora.

En la tabla se puede apreciar que en la muestra  $Y=0.8$  también hay un buen acuerdo entre los tamaños de cristal y de partícula deducidos por las dos técnicas. Además los tamaños medios y las desviaciones estándar obtenidos para la muestra  $Y=0.8$  son similares a los obtenidos para la muestra  $Y=0.2$ .

Por lo tanto el tamaño de partícula no depende del contenido en cromo de la muestra, a diferencia de lo reportado por otros autores <sup>[27]</sup>.

*Tabla IV-2. Variación del tamaño de cristal y del tamaño de partícula para el material  $LiCr_{0.8}Mn_{1.2}O_4$  calentado a diferentes temperaturas. Datos obtenidos a partir de los diagramas de DRX y TEM.*

| Temperatura | Tiempo (h) | Tamaño de cristal (nm) DRX | Tamaño de partícula (nm) TEM | Desviación estándar (nm) |
|-------------|------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 700         | 1          | 34                         | 42                           | 14                       |
| 750         | 1          | 75                         | 80                           | 15                       |
| 1100        | 1          | -                          | 1440                         | 322                      |

#### 4.2.3. Influencia del tratamiento térmico en la conductividad.

En la figura IV-8 se presentan los diagramas de impedancia obtenidos a 200K para el material  $LiCr_{0.2}Mn_{1.8}O_4$  tratado a 700°C (a) y 900°C (b) durante 1 hora. En ambos casos, los diagramas se componen de dos arcos, como ya ha sido discutido anteriormente. Aunque los valores de resistencia de interior de grano ( $R_{ig}$ ) no coinciden en ambos casos debido a que las pastillas tenían diferente tamaño, la conductividad de interior de grano ( $\sigma_{ig}$ ) mostró idénticos valores ( $1.8 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  a 200K). La resistencia de borde de grano  $R_{bg}$  es mayor en la pastilla calentada a 700°C ( $4.3 \times 10^5 \text{ ohm}$ ) que en la pastilla calentada a 900°C ( $1.2 \times 10^5 \text{ ohm}$ ), de manera que la relación  $R_{bg}/R_{ig}$  es mayor en la muestra a 700°C.

Estos resultados indican que el tratamiento a temperatura creciente produce una progresiva eliminación de los bordes de grano entre las partículas vecinas. Efecto que está asociado con un crecimiento del tamaño de partícula como ya ha sido visto en el apartado anterior.

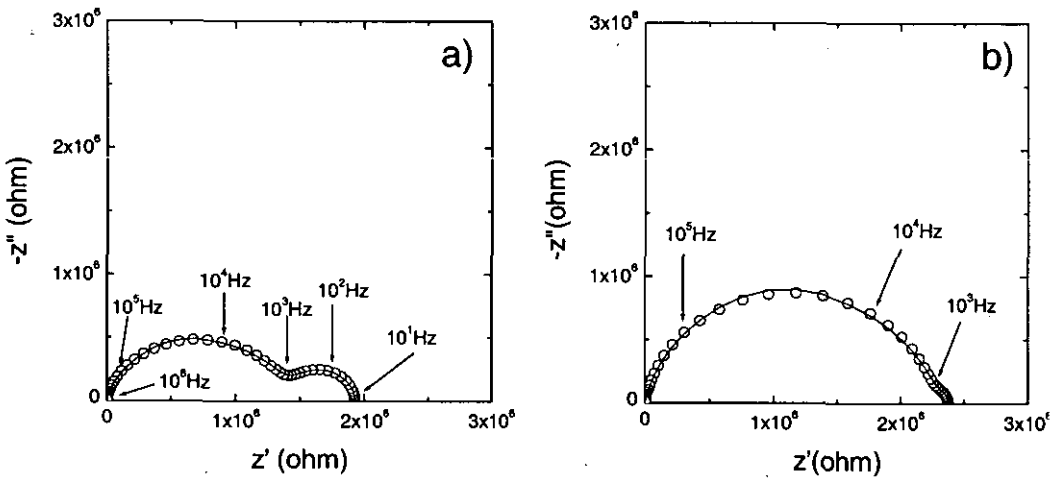


Figura IV-8. Diagramas de impedancia (parte imaginaria vs. parte real) obtenidos a 200K para el material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  tratado a 700°C (a) y 900°C (b) durante 1h.



### 4.3. Influencia del tamaño de partícula en las propiedades electroquímicas.

#### 4.3.1 Determinación del coeficiente de difusión.

Con el fin de destacar la gran dispersión de datos que existen en la bibliografía sobre el coeficiente de difusión ( $\tilde{D}$ ) para el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , en la tabla IV-3 se recogen algunos valores que se han obtenido mediante diferentes técnicas de medida.

Tabla IV-3: Valores del coeficiente de difusión del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  recogidos en la bibliografía y técnica mediante la cual se han obtenido

| Técnica* | Coeficiente de difusión                     | Referencia |
|----------|---|------------|
| PITT     | $10^{-9}$                                   | [52]       |
| EVS      | $4 \times 10^{-8} - 10^{-9}$                | [53]       |
| GITT     | $1.3 \times 10^{-8} - 2.1 \times 10^{-9}$   | [53]       |
| PS       | $1.4 \times 10^{-10} - 6.6 \times 10^{-11}$ | [54]       |
| EIS      | $1.9 \times 10^{-12} - 3.1 \times 10^{-11}$ | [55]       |
| GITT     | $2.5 \times 10^{-11}$                       | [56]       |
| PITT     | $10^{-10} - 10^{-13}$                       | [57]       |
| EIS      | $10^{-8} - 10^{-11}$                        | [58]       |
| EIS      | $9.2 \times 10^{-10} - 2.6 \times 10^{-8}$  | [59]       |
| PS       | $2.8 \times 10^{-13}$                       | [60]       |

\*Listado de acrónimos al final de la Tesis.

La gran diferencia en los valores se podría atribuir a las diferentes técnicas de medida empleadas, aunque de acuerdo con la tabla IV-3, incluso los mismos métodos dan valores que se diferencian en 2 ó 3 órdenes de magnitud. Por lo tanto, parece evidente que el procedimiento de síntesis y el procesado de los materiales, son factores que influyen en el valor de  $\tilde{D}$ . Otro efecto de gran

interés, es la dependencia de  $\tilde{D}$  con el tamaño de partícula. De hecho, algunos autores hacen mención a esta influencia, por ejemplo, Kavan et al. <sup>[61]</sup> encuentra, que la difusión del  $\text{Li}^+$  es más lenta en las espinelas  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  cuando las partículas son pequeñas. Choi <sup>[62]</sup> y Barsoukov <sup>[63]</sup> sugieren el mismo efecto en el compuesto laminar  $\text{LiCoO}_2$ . Por tanto nos ha parecido imprescindible determinar el coeficiente de difusión de nuestros materiales y comprobar si hay alguna dependencia con el tamaño de partícula.

El coeficiente de difusión  $\tilde{D}$  se ha determinado por EIS. A partir del modelo de Ho, Raistrick y Huggins <sup>[64]</sup> el cálculo del coeficiente de difusión se puede realizar aplicando la ecuación:

$$D=1/2 [(V_m/FSA)(\Delta E/\Delta y)]^2 \quad (\text{Ec. IV-1})$$

En donde;  $V_m$  es el volumen molar del material de cátodo,  $S$  la superficie geométrica del electrodo,  $F$  la constante de Faraday,  $\Delta E/\Delta y$  es la variación del potencial con el grado de inserción y  $A$  es un parámetro que se obtiene de la pendiente de la recta que resulta de representar  $Z'$  ó  $Z''$  frente a  $\omega^{-1/2}$ .

Para determinar  $\tilde{D}$  las medidas se han realizado sobre el material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  con dos tamaños de partícula muy diferentes: 88 nm y 1134 nm y para diferentes grados de inserción de  $\text{Li}^+$ .

Las medidas se realizaron descargando las celdas  $\text{Li/LiPF}_6/\text{Li}_x\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  hasta un determinado valor de voltaje. Después se dejó que la batería alcanzase el equilibrio durante 5 horas. A continuación se realizaron las medidas de impedancia en un rango de frecuencia de  $10^6\text{Hz}$ - $10^{-3}\text{Hz}$ , utilizando una señal de 10mV de amplitud y aplicando un voltaje dc ("bias") igual al voltaje de la batería.

La figura IV-9a presenta el diagrama de impedancia de la batería con 88nm de tamaño de partícula para un voltaje de inserción de 4V. Se observa; i) un arco bien definido a frecuencias intermedias e ii) una línea inclinada denominada Warburg en la región de las bajas frecuencias y que se atribuye a la difusión del litio dentro del material. La figura IV-9b presenta las dependencias de  $Z'$  y  $-Z''$  vs.

$\omega^{-1/2}$ . También se representan las rectas a partir de las cuales se ha determinado el parámetro A.

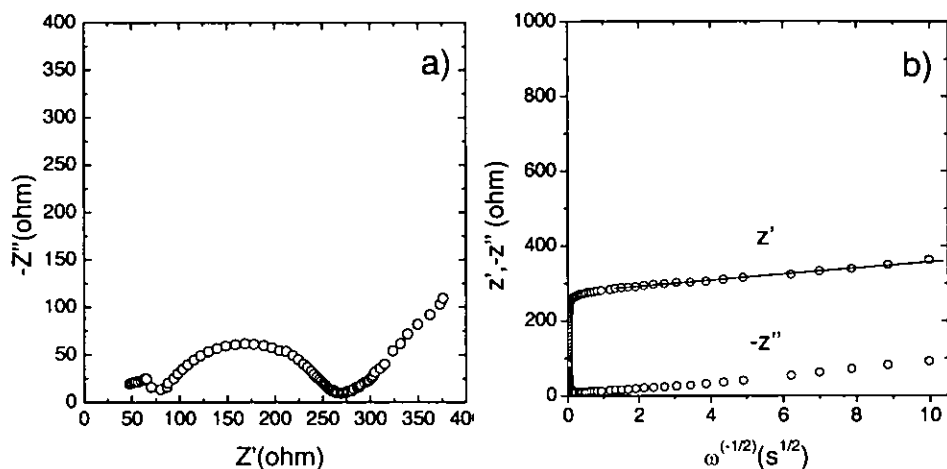


Figura IV-9. a) Diagrama de impedancia de la batería con el material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  (88nm de tamaño de partícula), b) Representación de  $Z'$  y  $-Z''$  frente a  $\omega^{1/2}$ .

En la figura IV-10 se representan los valores del  $\tilde{D}$  de los materiales  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  con tamaño de partícula de 88 nm (motivos abiertos) y 1134 nm (motivos sólidos) frente al grado de inserción de  $\text{Li}^+$ . En la figura se observa que  $\tilde{D}$  varía con el grado de inserción del litio. Se observan dos mínimos para  $x=0.3$  y  $x=0.6$  y un máximo para  $x=0.45-0.5$ . Estos resultados están de acuerdo con lo descrito por algunos autores <sup>[65,66]</sup>. Para  $x=0.8$  el valor de  $\tilde{D}$  (aproximadamente  $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) está de acuerdo con el valor encontrado por Wakihara et al. <sup>[45]</sup> para las espinelas dopadas con Cr, aunque los valores que hemos obtenido son dos órdenes de magnitud menores que los publicados para  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  por Zhang et al <sup>[67]</sup>. En estos dos trabajos el valor de  $\tilde{D}$  fue medido aplicando la misma técnica experimental (EIS) que nosotros hemos aplicado. En nuestro caso se puede estimar un valor medio de coeficiente de difusión de  $5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para el intervalo  $x=0-0.8$ .

En cuanto a la dependencia del coeficiente de difusión con el tamaño de partícula, vemos que los valores de  $\bar{D}$  son prácticamente iguales para los materiales de 88 nm y 1134 nm, por tanto, el coeficiente de difusión del litio no depende del tamaño de partícula a diferencia de lo publicado por otros autores.

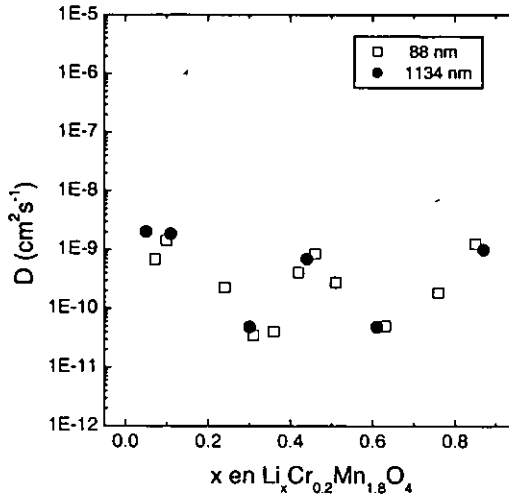


Figura IV- 10. Coeficiente de difusión frente a grado de inserción de litio para el material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  con tamaño medio de partícula de 88nm y de 1134nm.

A partir del coeficiente de difusión y de la distancia de difusión, se puede calcular el tiempo que necesita el  $\text{Li}^+$  para difundir en una partícula esférica.

$$t = \frac{\phi^2}{\pi \cdot \bar{D}} \quad (\text{Ec. IV-2})$$

En donde  $\phi$  se refiere al radio de la partícula y  $\bar{D}$  al coeficiente de difusión.

Los valores se han calculado para los materiales de 88 nm y 1134 nm y han sido de 0.01 s para la partícula de 88 nm y de 2 s para la partícula de 1134 nm. El tiempo que tarda en difundir el  $\text{Li}^+$  es unas 200 veces mayor en el caso de la partícula de 1134 nm que en el de la de 88 nm.

### 4.3.2. Dependencia de la capacidad con el tamaño de partícula.

Se han realizado experimentos galvanostáticos de carga/descarga utilizando distintas densidades de corriente y se ha estudiado como varía la capacidad en descarga con el tamaño de partícula tanto a 4V como a 4.8V.

En la figura IV-11 se han representado las curvas de carga/descarga correspondientes al primer ciclo en las muestras  $Y=0.2$  con tamaños de partícula de 46 nm y 620 nm. Las corrientes que se han utilizado han sido  $C/24$  y  $C$ , donde 24 y 1 indican el tiempo empleado en la descarga y  $C$  es la capacidad teórica (148.47 mAh/g) para el  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  la masa de material activo de cátodo  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  que utilizamos fue de aproximadamente 20 mg. La densidad de corriente fue de  $2.6 \text{ mA/cm}^2$  para  $C$  y de  $0.11 \text{ mA/cm}^2$  para  $C/24$ .

En la figura IV-11a se puede apreciar que la longitud del plateau a 4.8V durante la carga es mayor que durante la descarga. Este efecto está relacionado, entre otras posibles causas, con una descomposición parcial del electrolito que tiene lugar a altos potenciales de trabajo [68]. Por el contrario, la longitud del plateau a 4V es prácticamente la misma tanto en carga como en descarga. A

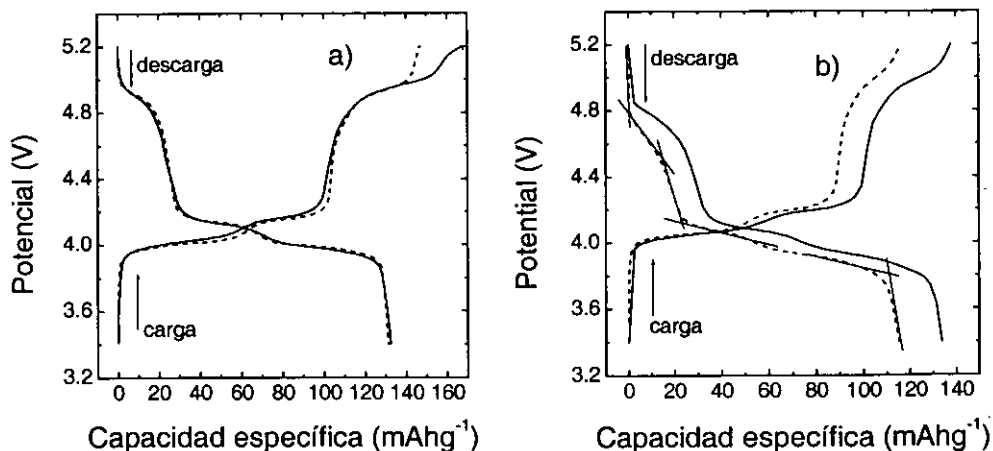


Figura IV-11. Curvas de carga/descarga del material  $Y=0.2$  de tamaño medio de partícula de 46 nm (—) y de 620 nm (---). a) carga y descarga a  $C/24$ , y b) carga a  $C/2$  y descarga a  $C$ . Las líneas rectas se han dibujado para definir mejor la longitud de los plateaux.

partir de la longitud de dichos plateaux que hemos definido por la extrapolación de las líneas rectas dibujadas, se ha estimado el valor de la capacidad a 4V y a 4.8V. A bajas corrientes, es decir, a C/24 (Figura IV-11a) la capacidad de descarga a 4V y a 4.8V es prácticamente la misma para los dos tamaños de partícula, pero a altas corrientes, es decir a C (Figura IV-11b) la capacidad medida en ambos plateaux es menor para la muestra de tamaño de partícula más grande. Si se considera que la única diferencia entre ambos materiales radica en el tamaño de partícula, parece que éste es el responsable de la diferencia encontrada en la capacidad. Es por ello, que hemos medido la capacidad de descarga a 4V y a 4.8V aplicando tres corrientes (C/24, C y 3C) sobre los materiales  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  con diferente tamaño de partícula. En la figura IV-12 se presentan los resultados de la capacidad en descarga frente al tamaño de partícula. Para comparar, se han incluido dentro de la gráfica los valores teóricos de las capacidades a 4V (cruz) y 4.8V (asterisco). Estos valores teóricos no se alcanzan en ninguno de los casos, probablemente porque una parte de la muestra queda embebida dentro del PVDF del electrodo. Para corrientes bajas (C/24), se ve que la capacidad a 4V y 4.8V permanece prácticamente constante incluso para tamaños de partícula tan altos como 1560nm. Sin embargo, cuando se aplican corrientes más altas (C y 3C) la capacidad disminuye a medida que aumenta el tamaño de partícula tanto en la región de los 4V como en la de 4.8V.

Una observación detallada de la figura IV-12 y del recuadro donde se ha ampliado la zona de 0-60 nm, permite distinguir dos regiones: a) una para tamaños de partícula menores de 50 nm (recuadro de la figura), b) para tamaños de partícula mayores de 50 nm. En la primera, la capacidad a 4V y 4.8V aumentan ligeramente entre 15 y 30 nm, y permanece constante entre 30 y 50 nm. En esta región las espinelas no son estequiométricas y la menor capacidad medida puede explicarse sobre la base del menor contenido de cationes en posiciones octaédricas (Mn y Cr) deducido del análisis Rietveld.

En la otra región, es decir, para tamaños de partícula mayores de 50 nm, la capacidad disminuye de manera lineal a medida que aumenta el tamaño de partícula. Además, las pendientes de las rectas son muy próximas para ambos plateaux, por ejemplo, para la corriente C, las pendientes son de  $-0.013$  y  $-0.011$

$\text{mAhg}^{-1}\text{nm}^{-1}$  en 4V y 4.8V respectivamente. Este hecho pone de manifiesto que la cinética asociada con el tamaño de partícula afecta de la misma manera a la inserción de litio a 4V y a 4.8V. A medida que la corriente aumenta, la pendiente se hace mayor en valor absoluto. Así, para la corriente 3C, la pendiente es  $-0.03$  y  $-0.025 \text{ mAhg}^{-1}\text{nm}^{-1}$  en 4V y 4.8V respectivamente. Por lo tanto, hemos deducido a partir de nuestros resultados que la capacidad varía linealmente con el tamaño de partícula según la ecuación:

$$Q_E = Q_i - p(l)\phi \quad (\text{Ec. IV-3})$$

donde  $Q_E$  es la capacidad experimental,  $Q_i$  la capacidad inicial,  $\phi$  el tamaño medio de partícula y  $p$ , es la pendiente de la recta, que cambia con la corriente o densidad de corriente aplicada.

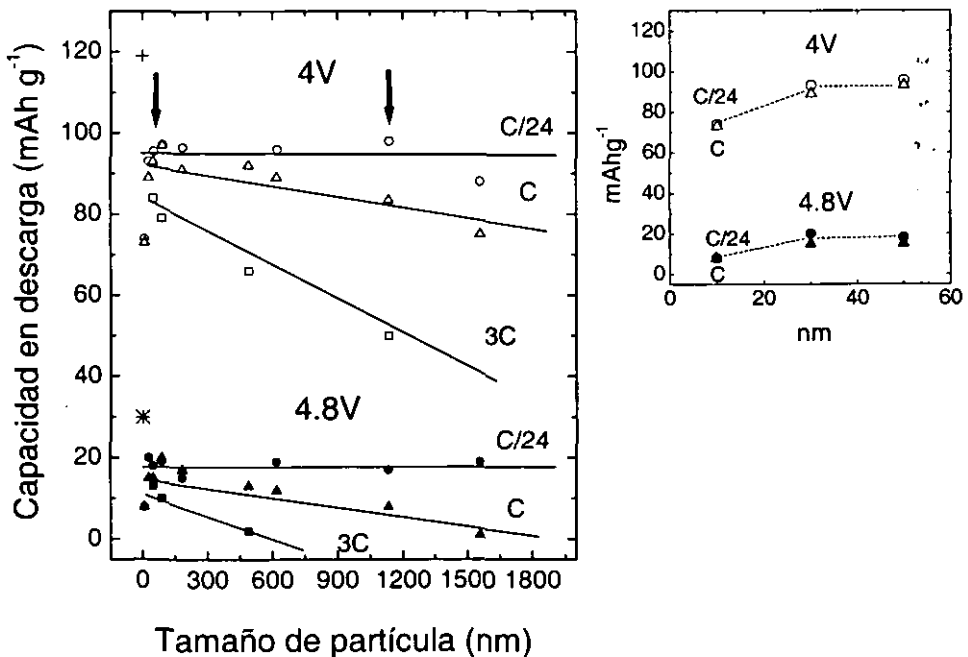


Figura IV-12. Capacidad en descarga vs. tamaño de partícula para C/24, C y 3C. Los símbolos abiertos y cerrados pertenecen a los valores de  $Q$  a los 4V y 4.8V respectivamente. El recuadro corresponde a la zona de tamaño de partícula 0-60 nm.

### 4.3.3. Efecto de la densidad de corriente sobre la capacidad en descarga a 4V

Con el fin de ahondar en la influencia de la densidad de corriente sobre la capacidad en descarga, se han elegido dos de las muestras con diferente tamaño de partícula (se han marcado con fechas en la figura IV-12) y se han realizado medidas de carga y descarga aplicando un amplio rango de corrientes: C/10, C/5, C/2, C, 2C, 3C, 4C, 5C, 6C, 7C, 8C. El estudio se ha realizado en la región de 4V ya que como se ha discutido anteriormente, la cinética asociada al tamaño de partícula afecta de la misma manera a la inserción de  $\text{Li}^+$  a 4V y a 4.8V y es en la primera región donde estos cátodos tienen más interés de cara a la aplicación. En la figura IV-13 se presenta la capacidad en descarga en función de la densidad de corriente para los materiales con tamaño de partícula 88 nm y 1134 nm. Los resultados se han obtenido a partir de las curvas de descarga y extrapolando los valores de capacidad de la misma manera que ya ha sido comentada. En ambos casos se observan dos regiones: a) una región en la cual la capacidad permanece constante. Para la partícula de 88 nm, la capacidad se mantiene en el mismo valor

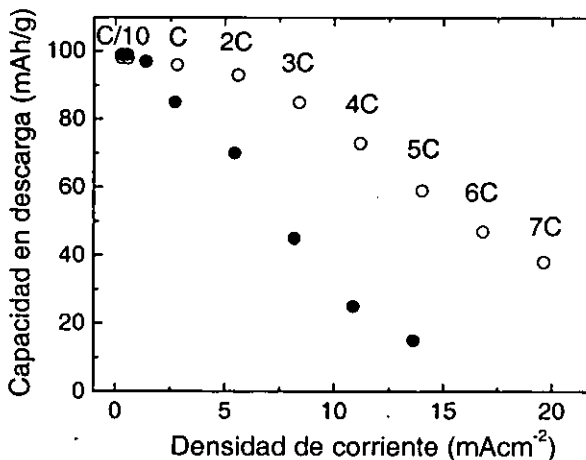


Figura IV-13. Representación de la capacidad en descarga frente a la densidad de corriente aplicada para los materiales de 88nm (círculos cerrados) y 1134nm (círculos abiertos).



hasta 2C, pero cuando la partícula tiene 1134 nm la capacidad empieza a verse afectada a corrientes 4 veces inferiores (C/2), b) otra región en la que la capacidad decrece fuertemente frente a la densidad de corriente. Cuando el tamaño de partícula es mayor, la caída en esta región es más pronunciada.

En la figura IV-14a se ha representado las curvas de descarga a diferentes densidades de corriente del material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  con un tamaño de partícula de 88 nm. Se observa que a medida que aumenta la densidad de corriente: i) las etapas de la inserción a los 4V (3.9V y 4.1V) se hacen cada vez más indistinguibles y además dejan de ser plateaux planos para presentar curvas de descarga más inclinadas que abarcan un rango de potencial grande, ii) el potencial al cual sucede la inserción de iones  $\text{Li}^+$  disminuye, iii) la capacidad disminuye también.

Para ver la evolución del potencial frente a la densidad de corriente, y ver cómo el tamaño de partícula influye en este efecto, en la figura IV-14b, se ha representado el potencial de los dos plateaux muy próximos de los 4V frente a la densidad de corriente para los materiales de 88 nm y 1134 nm. Los potenciales se han calculado a partir de la derivada de las curvas de descarga, como se comentó en el apartado 3.4. En la figura se observa como para la

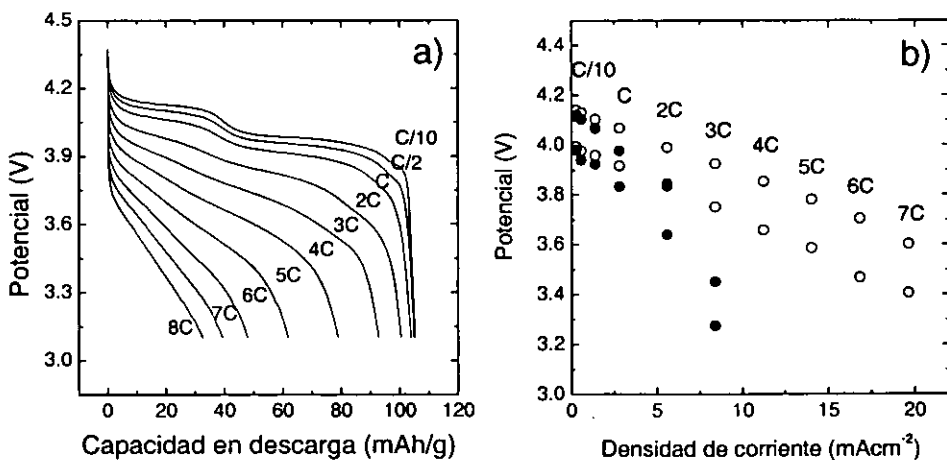


Figura IV-14. a) Curvas de descarga a diferentes densidades de corriente para el material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  (88nm). b) Variación del potencial del plateau a los 4V en función de la densidad de corriente para ambos materiales: 88nm (O) y 1134nm (□).

muestra de 88 nm (símbolos abiertos) la caída del potencial con la corriente es más pequeña que en el caso de la muestra de 1134 nm (símbolos sólidos). Por ejemplo, a la corriente de 3C, los plateaux para la muestra de 88 nm suceden a 3.924 V y 3.750V. A la misma corriente, los potenciales de inserción de la muestra de 1134 nm son mucho menores (3.35 V y 3.275 V). El hecho de que el potencial caiga más acusadamente cuando el tamaño de partícula es mayor esta asociado al efecto producido por las polarizaciones<sup>[69]</sup> que parecen tener mayor influencia cuanto mayor es el tamaño de partícula.

Un factor fundamental que afecta a la caída de potencial y por tanto a la energía de la batería es la impedancia interna de la batería. La figura IV-15 representa las gráficas de impedancia de ambas baterías (88 nm y 1134 nm) antes (a) y después (b) de los ciclos de carga y descarga a diferentes corrientes. En la figura IV-15a se observa que inicialmente ambas baterías tienen una misma resistencia total (R). Después de someterlas a las cargas y descargas, la celda de 88nm presenta una resistencia total similar a la inicial de aproximadamente 40Ω. Por su parte, la resistencia de la batería de la muestra de 1134nm, aumenta considerablemente hasta un valor de ≈250Ω (figura IV-15b).

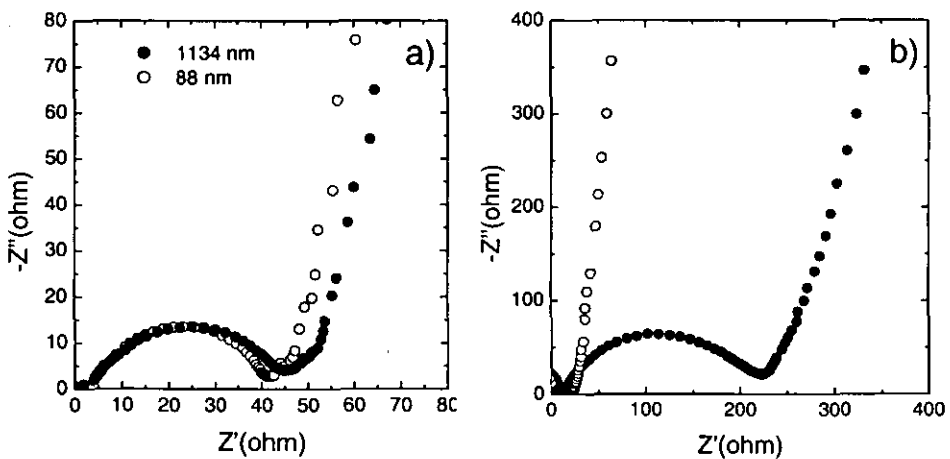
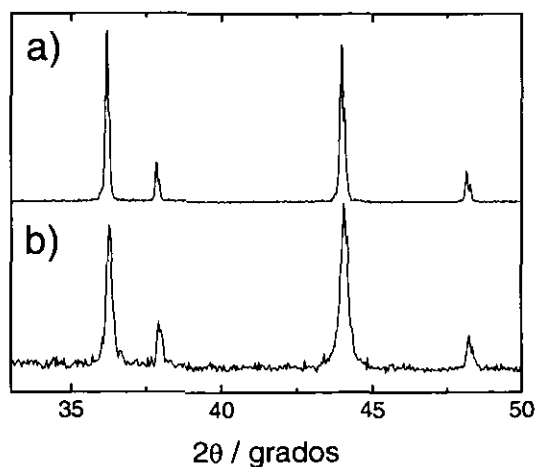


Figura IV-15. Diagramas de impedancia para las celdas de 88nm (O) y 1134nm (●); a) antes del experimento y b) después del experimento.

El aumento de la resistencia puede indicar una pérdida de contacto eléctrico entre las partículas debido a la fractura de las partículas del material producida por las tensiones en la red durante la inserción y la extracción de los iones  $\text{Li}^+$  dentro del material de cátodo<sup>[8,70]</sup>. Para estudiar este fenómeno, se han recogido diagramas de la muestra DRX de los cátodos después de ciclar las celdas a diferentes corrientes y se han comparado con los diagramas antes de ciclarlas. Para ello, las baterías se abrieron y se recuperaron los materiales de cátodo. Para eliminar las posibles sales de litio presentes en la superficie, los cátodos se lavaron con carbonato de polietileno y se analizaron mediante difracción de DRX.

En la figura IV-16 se muestran los diagramas DRX de polvo para el material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  de 1134nm antes (a) y después (b) del experimento. Se observa un claro ensanchamiento de los máximos de la espinela, lo que está indicando una disminución del tamaño de cristal. Mediante la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño de cristal para ambas muestras obteniéndose que la muestra de 88nm mantenía su tamaño inicial mientras que en la de 1134nm el tamaño pasaba a ser de tan sólo 66 nm.



*Figura IV-16. Diagramas DRX de polvo para el material  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  de 1134nm; a) antes del ciclado y b) después del ciclado.*

**4.3.4. Influencia del tamaño de partícula en la ciclabilidad.**

Como hemos visto, el uso de materiales de cátodo con tamaño de partícula pequeño es beneficioso para obtener mejores respuestas electroquímicas en cuanto a términos cinéticos, no obstante en la literatura se ha encontrado que las nanopartículas ofrecen una serie de inconvenientes entre los que cabe destacar un peor ciclado debido principalmente a la mayor exposición de material al electrolito [71,72]. Hemos considerado interesante estudiar la capacidad en descarga frente al número de ciclos utilizando como variable el tamaño de partícula. El rango de voltaje de medida ha sido 3.4-5.2V y la corriente utilizada C (2.6 mAcm<sup>-2</sup>).

En la figura IV-17a se representa la capacidad en descarga total, es decir la capacidad de los 4V más la de los 5V para el material LiCr<sub>0.2</sub>Mn<sub>1.8</sub>O<sub>4</sub> con distinto tamaño de partícula. Se observa como un aumento del tamaño de partícula aporta estabilidad frente al ciclado. Mediante la extrapolación de las curvas de descarga, se separó la contribución de la capacidad a 4V y a 5V. El resultado se ha representado en la figura IV-17b. En la figura se puede apreciar que la caída de

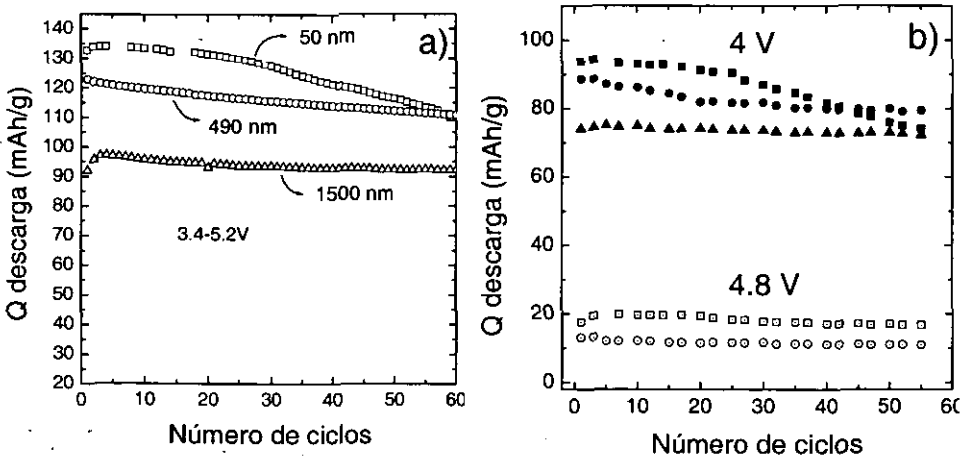


Figura IV-17. a) Capacidad en descarga frente al número de ciclos de los materiales Y=0.2 con diferente tamaño de partícula (señalado en la gráfica). b) Capacidad en descarga a los 4V y a los 4.8V para las mismas muestras. 3.4V-5.2V. Corriente C (2.6 mAcm<sup>-2</sup>).

capacidad en ciclado se debe principalmente a la pérdida de Mn, ya que la reducción de la longitud del plateau a los 4V es más acusada que la del plateau a altos voltajes debido al Cr (4.8V). A medida que crece el tamaño de partícula, se reduce la caída de la capacidad en ambos plateaux.

En la figura IV-18a se ha representado la capacidad en descarga total (capacidad de los 4V más la capacidad a los 5V) frente al número de ciclos para el material  $Y=0.8$  con tamaños de partícula de: 42 nm, 80 nm y 1440 nm. La espinela de 42 nm muestra una pérdida de capacidad cercana al 80% después de 20 ciclos, frente al 20% de pérdida de la muestra con tamaño de partícula de 1440 nm en el mismo ciclo. La contribución de cada capacidad (a 4V y 4.8V) se ha separado y se ha representado frente al número de ciclos en la figura IV-18b. Como se observa, la caída de capacidad con el ciclado es debida principalmente a la caída en la región del Cr (4.8V), por ejemplo en la muestra de 80 nm, la capacidad cae desde 96 mAh/g a 33 mAh/g en el ciclo 60, lo cual supone una pérdida del 66% en esta región, frente al 14 % en la región debida al Mn. A medida que crece el tamaño de partícula, se reduce la caída de la capacidad en ambos plateaux. La muestra de 1440 nm tiene una pérdida del 53% en la región de 4.8V.

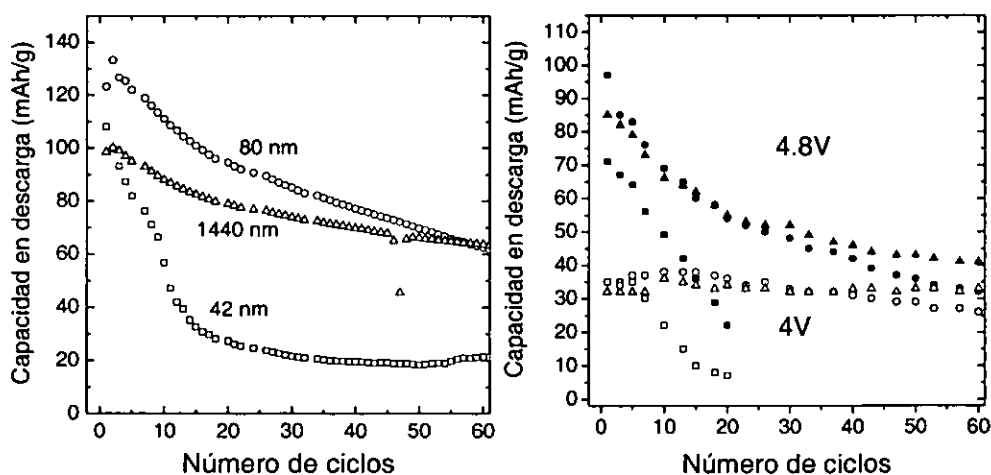


Figura IV-18. a) Capacidad en descarga frente al número de ciclos de los materiales  $Y=0.8$  con diferente tamaño de partícula (señalado en la gráfica). b) Capacidad en descarga a los 4V y a los 4.8V para las mismas muestras. 3.4V-5.2V. Corriente C ( $2.6 \text{ mAcm}^{-2}$ ).

Por lo tanto, el tratamiento térmico produce un aumento del tamaño de las partículas, disminuyendo la superficie activa expuesta al electrolito y protegiendo de esta manera al material activo frente a los procesos de descomposición causados por la inestabilidad del electrolito a altos potenciales. Este hecho refuerza así la hipótesis de la segregación de Cr y/o Mn como la posible causa de la pérdida de capacidad con el ciclado.

*Capítulo 5:  
Aplicación de las espinelas de cromo como  
cátodo en baterías de ión-litio.*

---

## 5.1. Introducción

En las baterías comerciales de ión litio, se utiliza un material de carbono como ánodo (electrodo negativo) en lugar de una lámina de litio metálico. El material de carbono tiene la ventaja frente al litio metálico de que no forma dendritas que pueden cortocircuitar la batería, ya que éstas al crecer ponen en contacto el ánodo con el cátodo. En la figura V-1 se representa el esquema de una batería de ión-litio. El ánodo es un grafito con estructura laminar y el cátodo (electrodo positivo) es el compuesto  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  que también presenta estructura con huecos tridimensionales.

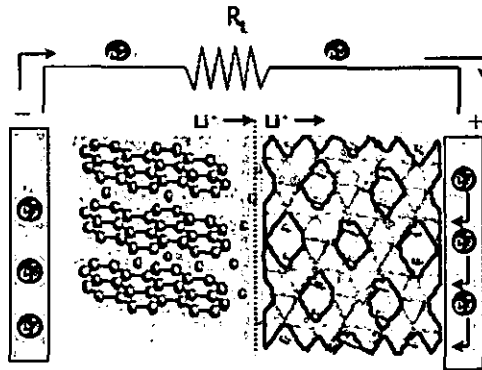


Figura V-1. Esquema de una batería de ión-litio.

Su funcionamiento puede describirse fácilmente: en el proceso de carga, se extraen electrones del cátodo (oxidación) y esto hace que los iones  $\text{Li}^+$  salgan de la estructura, se muevan a través del electrolito y se inserten entre las láminas del ánodo al mismo tiempo que éste se reduce, es decir, toma electrones procedentes del cátodo a través del circuito externo. En descarga, sucede el proceso contrario, el ánodo proporciona iones  $\text{Li}^+$  al electrolito y electrones al circuito externo; los iones se mueven por el electrolito y se insertan en el cátodo al mismo tiempo que éste se reduce.



En este capítulo se ha estudiado el comportamiento electroquímico de los materiales  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  sintetizados por combustión en una batería de ión-litio en la cual se ha utilizado como ánodo dos materiales de carbono comerciales: uno con estructura laminar (grafito) y otro con estructura fibrilar (nanofibras de carbono). Se ha medido la capacidad en descarga con la corriente así como con el número de ciclos.

Este estudio se ha centrado en la espinela  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ , ya que en la región de los 4V frente al litio tiene: i) una buena capacidad en descarga (118 mAh/g), ii) una buena ciclabilidad de 99.92% (medida hasta 100 ciclos) y iii) una alta capacidad a elevadas corrientes debido al pequeño tamaño de partícula (55nm).

En cuanto a los materiales de carbono utilizados como ánodo, a pesar de ser productos comerciales, ha sido necesario caracterizarlos ya que sólo después de conocer estas características es posible ensamblar la batería final donde se va a realizar la evaluación electroquímica definitiva de nuestros materiales.

## 5.2. Materiales de carbono.

### 5.2.1. Caracterización estructural y morfológica.

En un material de carbono, la estructura y microestructura del material van a determinar el voltaje de la reacción electroquímica, la corriente limitante, el perfil de la curva de descarga, etc. De esta manera, los carbones se pueden clasificar (a los efectos que nos interesa) en dos tipos:

Carbones grafiticos (ordenados)

Carbones no grafiticos (desordenados).

Los carbones grafiticos al ser más ordenados, son más uniformes desde el punto de vista cristalográfico y presentan curvas de carga/descarga frente al litio metálico con plateaux bien definidos en torno a los  $0.2V^{[73]}$ .

En este trabajo se han elegido dos carbones grafiticos comerciales con diferentes morfologías: grafito y nanofibras de carbono. Las características técnicas para los dos materiales de carbono son: grafito de TIMCAL Ltd, (referencia: TIMREX E-SLX30) y nanofibras de SHOWA DENKO K.K. (referencia VGCF-H). Los valores de superficie específica son de:  $5m^2/g$  para la muestra de grafito y de  $13m^2/g$  para las nanofibras de carbono.

La figura V-2 presenta los diagramas DRX de ambas muestras en el

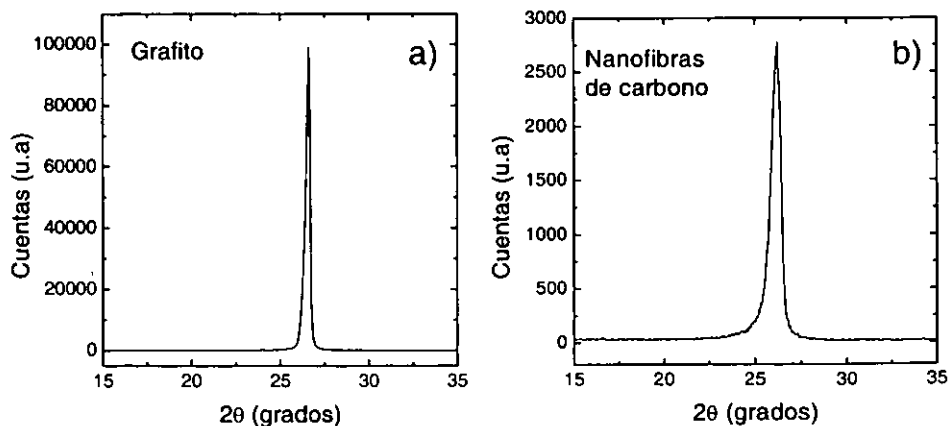


Figura V-2: Diagramas DRX de la reflexión 002 para las muestras:  
a) grafito, b) nanofibras de carbono.

intervalo  $2\theta$  en el que se observa la reflexión (002). Esta reflexión corresponde a la distancia interplanar de las láminas de grafeno contiguas. La reflexión (002) de la muestra de grafito es más intensa, más estrecha y está situada a ángulos ligeramente mayores, que la correspondiente a las nanofibras de carbono, indicando un mayor orden cristalino y un mayor tamaño de partícula.

Las dos muestras se han estudiado por microscopía TEM. Se observa que la muestra de grafito (figura V-3a) tiene partículas de forma poliédrica con un tamaño de 30-40  $\mu\text{m}$ . En la imagen de la derecha se presenta una ampliación de la estructura laminar del grafito con capas de grafeno entre las cuales pueden insertarse los iones  $\text{Li}^+$ . En la figura V-3b se presentan las micrografías TEM de las nanofibras. El diámetro de las fibras es de aproximadamente 100 nm y tienen una longitud de 10-20  $\mu\text{m}$ . Un detalle de las fibras se presenta en la imagen de la derecha.

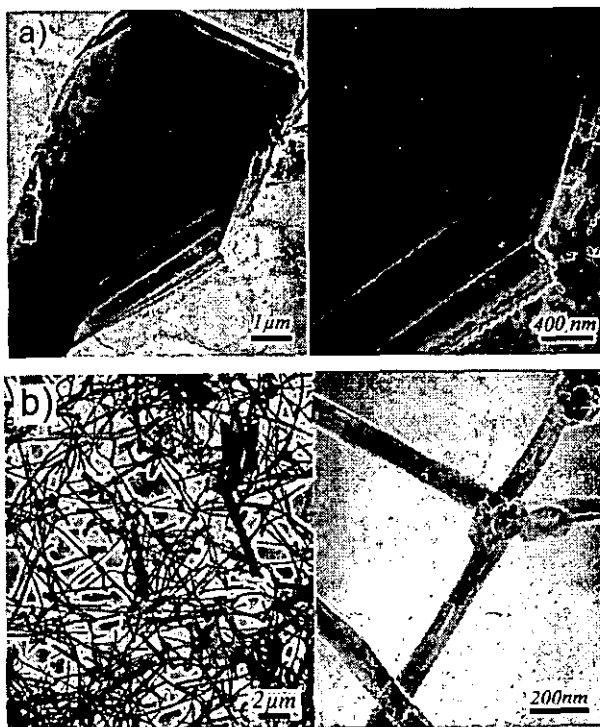


Figura V-3: Micrografías TEM de: a) grafito y b) nanofibras de carbono.

### 5.2.2. Conductividad eléctrica.

Para medir las propiedades eléctricas, los materiales se han procesado como materiales compuestos añadiendo un 8% de PVDF para conferirles unas buenas propiedades mecánicas. El material compuesto se compactó en forma de pastillas paralelepípedas aplicando una presión de 150 Mpa. En ellas se pintaron cuatro electrodos y se procedió a la medida de la resistencia aplicando una corriente en los electrodos externos y midiendo el voltaje en los internos.

De estas medidas se obtuvo la conductividad eléctrica que en el caso de las nanofibras de carbono fue de  $3 \text{ Scm}^{-1}$  y en el del grafito fue de  $300 \text{ Scm}^{-1}$ .

### 5.2.3. Comportamiento electroquímico.

Para determinar la cantidad de iones  $\text{Li}^+$  que pueden insertarse/extraerse de los dos materiales de carbono, éstos se han estudiado frente al litio metálico.

En la figura V-4 se presenta la primera curva de descarga y de carga del grafito y de las nanofibras de carbono a una densidad de corriente baja, C/24 (aproximadamente  $0.2 \text{ mAcm}^{-2}$ ). El rango de voltaje analizado fue de 5mV-1.5V. Como puede observarse en ambos materiales, el perfil de la primera curva de descarga muestra dos plateaux, uno a 0.8V otro a aproximadamente 0.2V.

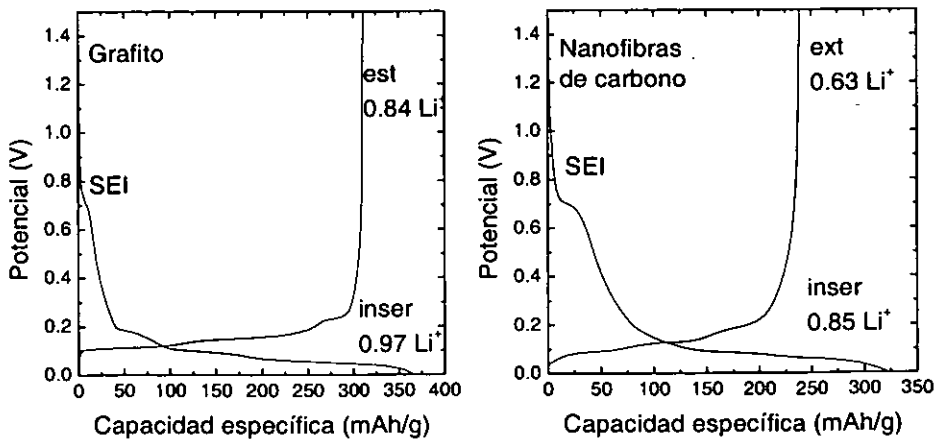
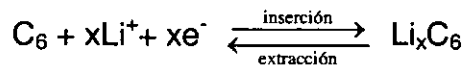


Figura V-4. Curvas de descarga/carga para: a) grafito, b) nanofibras de carbono.

El plateau a los 0.8V, se atribuye a la formación de una capa de pasivación que recubre la superficie del carbón y que comúnmente se conoce con el nombre de SEI (acrónimo de “solid electrolyte interphase”). Esta capa y el correspondiente consumo de iones  $\text{Li}^+$  sólo suceden en la primera descarga (primera inserción). En sucesivas inserciones/extracciones de litio el SEI permite la inserción/extracción de los iones  $\text{Li}^+$  en el material de carbono.

El plató a 0.2V corresponde a la inserción del litio entre las láminas de grafeno. Al insertarse el litio se produce un desplazamiento de las capas de grafeno que pasan de tener configuración alternada AB a tener una configuración AA, con un aumento de aproximadamente un 10% de la distancia interplanar<sup>(74)</sup>. Este proceso sucede en varias etapas que son distinguibles en el perfil de la curva V/t en forma de pequeños plateaux por debajo de los 0.2V. En la figura también se observa que estos pequeños plateaux se distinguen mejor en el grafito (más cristalino) que en las nanofibras de carbono. En cuanto a los valores de capacidad asociada al SEI, las nanofibras de carbono presentan unos valores mayores que el grafito. La mayor cantidad de SEI está de acuerdo con la mayor superficie específica de las nanofibras de carbono con respecto al grafito.

Los valores de capacidad en descarga son de 365 mAh/g para la muestra de grafito y de 320 mAh/g para las nanofibras de carbono. En general un material de carbono puede insertar litio hasta un contenido máximo de 1Li por 6C, según la reacción electroquímica:



Por tanto, su capacidad teórica es de 372 mAh/g. En la figura V-4 se ve que el grafito inserta 0.97  $\text{Li}^+$  y que se puede extraer de manera reversible 0.84  $\text{Li}^+$ . En la muestra de nanofibras de carbono se insertan 0.85  $\text{Li}^+$  y se extraen 0.63  $\text{Li}^+$ . Por tanto, el grafito permite insertar y extraer de manera reversible más  $\text{Li}^+$  que las nanofibras de carbono.

Para estudiar la respuesta electroquímica de los dos materiales de carbono con respecto a la corriente, se realizaron experimentos galvanostáticos aplicando un amplio rango de corrientes: C/18, C/15, C/12, C/10, C/8, C/6 C/5, C/4, C/3, C/2 y C y se midió la capacidad en descarga. El rango de voltaje fue 5mV-1.5V.

En la figura V-5 se recogen los resultados para ambas muestras. Como puede observarse, a bajas corrientes (de C/24 a C/6), la capacidad es más alta para el grafito, probablemente debido a su estructura más grafitizada, pero a corrientes más altas (C/5 y C) la capacidad es más elevada para las nanofibras de carbono. La caída de la capacidad con la corriente es más acusada para el grafito que para las nanofibras de carbono. Este resultado es sorprendente ya que la estructura laminar del grafito debería favorecer una inserción /extracción de los iones  $\text{Li}^+$  más rápida que la estructura fibrilar de la otra muestra.

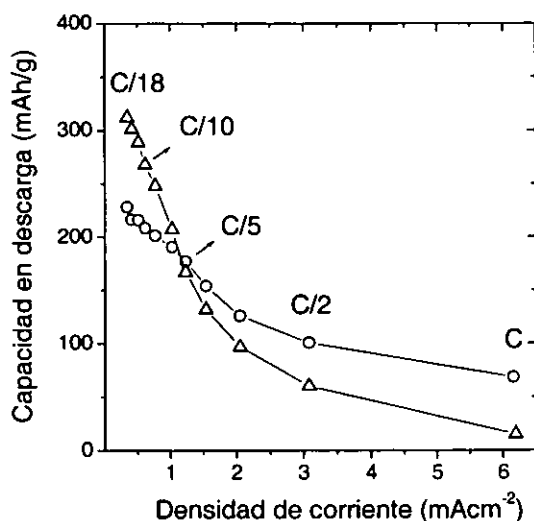


Figura V-5. Capacidad en descarga frente al número de ciclos para las corrientes indicadas en el grafito ( $\Delta$ ) y las nanofibras de carbono (O) 5mV-1.5V.

La variación de la capacidad con el número de ciclos se ha estudiado a la corriente C/5 para los dos materiales de carbono. En la figura V-6 se observa que

la capacidad disminuye menos con el ciclado para las nanofibras de carbono que para el grafito. La ciclabilidad después de 50 ciclos es de 99.46% para el grafito y de 98.71% para las nanofibras.

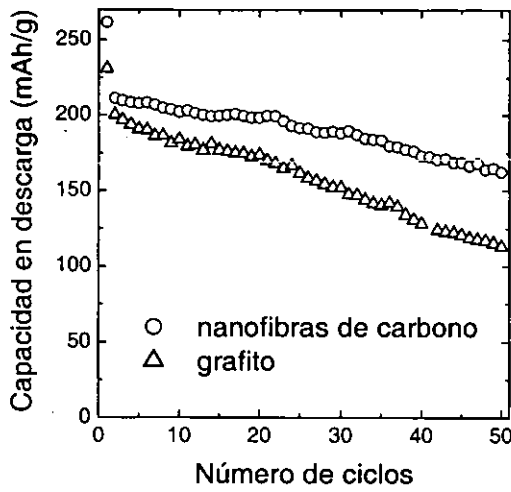


Figura V-6. Capacidad en descarga vs. número de ciclos para ambos materiales de carbono. 5mV-1.5V. Corriente C/5 ( $1.2 \text{ mAcm}^{-2}$ ).

### 5.3. Batería de ión-litio

Después de estudiar por separado cada material de electrodo frente al litio, se han ensamblado dos baterías de ión-litio utilizando como cátodo la espinela  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  obtenida por combustión y tratada a  $700^\circ\text{C}$  durante 1 hora y como ánodo los dos materiales de carbono ya descritos. Por tanto las baterías de ión-litio tienen la siguiente composición:



Cuando la batería se ensambla, ésta se encuentra en estado descargado y tiene un voltaje en circuito abierto cercano a 0V. Durante la primera carga, el litio se extrae de  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  y se inserta en el carbón.

En la figura V-7 se representan los procesos electroquímicos que suceden en una batería de ión-litio: las curvas de carga/descarga del cátodo y del ánodo, la curva de carga/descarga de la batería, la cantidad de litio consumido en la formación del SEI (capacidad irreversible) y la cantidad de litio extraído/insertado en la batería. (capacidad reversible)

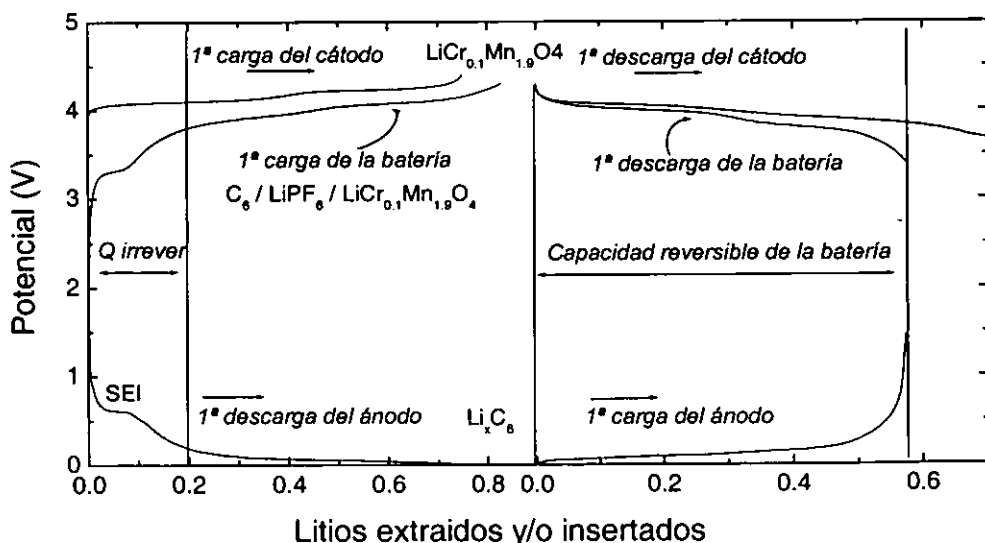


Figura V-7: Esquema ilustrativo para la batería Material de carbono /  $\text{LiPF}_6$  /  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$



La fuente de litio está limitada por la cantidad de litio que proviene de la espinela. Una parte de este litio se consume en formar el SEI, sin volver a intervenir en la reacción y por tanto hay que tenerlo en cuenta a la hora de calcular el balance de masas ( $r_b = m_{\text{cátodo}} / m_{\text{ánodo}}$ )<sup>[52]</sup> de la batería. Así; en el primer ciclo, la capacidad de ambos materiales de electrodo debe ser la misma durante la primera carga de la batería de ión litio incluido el SEI. El balance de masas es importante en el funcionamiento de la batería <sup>[75]</sup> ya que si  $r/r_b > 1$  ("r" es el factor experimental) el ánodo está sobrecargado existiendo el riesgo de que algo de litio se pueda depositar en su superficie. En el caso contrario;  $r/r_b < 1$  el ánodo no llegará a cargarse del todo, lo cual dará como resultado una disminución de la capacidad e la batería. De esta manera, en nuestro caso, se ha optimizado la respuesta electroquímica de la batería para que trabaje a una corriente C/5 después se ha estudiado la influencia la densidad de corriente sobre la capacidad en descarga. Los factores "r" óptimos para ambas baterías han sido: 2.16 para el grafito y 2.21 para las nanofibras de carbono.

En la figura V-8 se representan las curvas de descarga para la batería de ión-litio que tiene nanofibras de carbono como ánodo. Se ve que a medida que aumenta la densidad de corriente, el plateau que aparece a aproximadamente 3.9V (que a su vez está formado por dos plateaux) aparece a un voltaje inferior y va perdiendo la horizontalidad, lo que indica la presencia de polarizaciones como ya se ha discutido anteriormente.

En la figura V-8b se han representado los valores de la capacidad en descarga frente a la corriente para las dos baterías. Los resultados indican que la capacidad disminuye notablemente con la corriente en la celda que tiene grafito como ánodo. En efecto, la capacidad disminuye desde 87 mAh/g a C/5 hasta 23 mAh/g a la corriente 3C. En cambio en la celda que tiene nanofibras de carbono como ánodo, la capacidad disminuye menos, desde 87 mAh/g hasta 51 mAh/g para la misma variación en corriente.

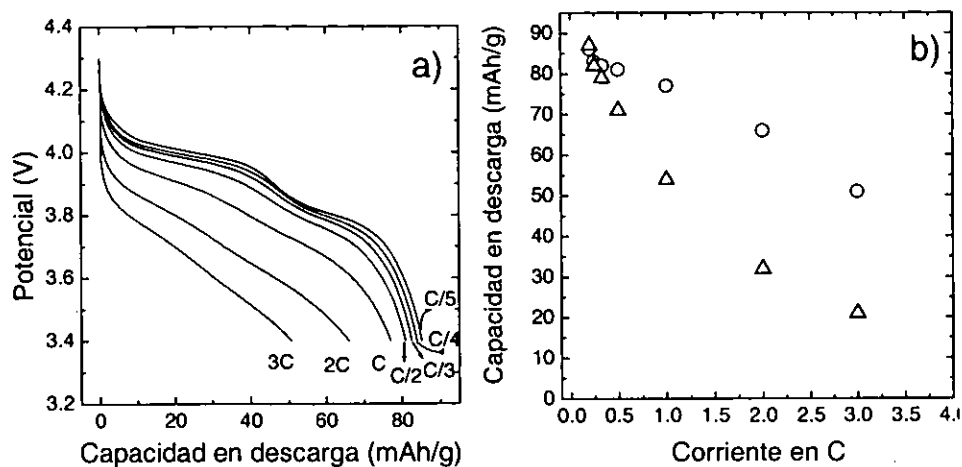


Figura V-8. a) Curvas de descarga para la batería: Nanofibras de C/LiPF<sub>6</sub>/LiCr<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub>, b) capacidad en descarga vs. corriente de ambas baterías.

En cuanto al comportamiento de las dos celdas con el ciclado, se ha elegido una corriente intermedia (C) y se ha estudiado cómo varía la capacidad frente al número de ciclos. En la figura V-9 se presentan los resultados obtenidos. Debido a que la capacidad inicial de las dos celdas es diferente a esta corriente, el

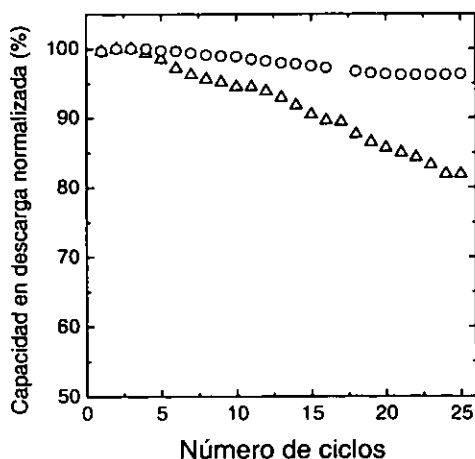
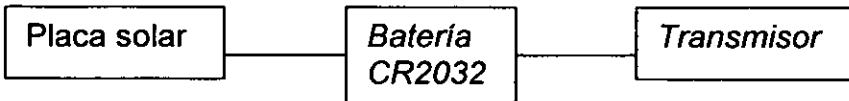


Figura V-9: Capacidad en descarga frente al número de ciclos para la batería Grafito /LiPF<sub>6</sub>/LiCr<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub> (Δ) y Nanofibra de carbono /LiPF<sub>6</sub>/LiCr<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub> (O). 3.4V-4.3V. Corriente C (2.6 mAcm<sup>-2</sup>).

valor de la capacidad inicial de ambas baterías se ha normalizado a 100mAh/g con el fin de poderlas comparar. En la figura se aprecia que el comportamiento en ciclado es mejor para la batería de nanofibras de carbono (Círculos) que para la de grafito (triángulos). En el ciclo 25 la capacidad de la batería que contiene grafito ha perdido un 20% de su valor inicial. Sin embargo, la batería que contiene nanofibras de carbono sólo ha perdido un 5% de la capacidad inicial.

## 5.4. Aplicación de una batería de litio como fuente de un transmisor.

Se ha preparado una batería tipo botón CR2032 con el compuesto  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  como cátodo ya que es el material que presenta la más alta capacidad y mejor ciclabilidad a 4V. Esta batería se ha conectado a un transmisor para que actué como fuente de alimentación. A su vez, la batería se ha conectado a una placa solar, con el fin de sea recargada. Los tres dispositivos se han dispuesto en serie según el esquema:



En la figura V-11 se recoge en una foto los tres dispositivos mencionados: transmisor en la base de la antena (D), batería CR2032 (A), placa solar (B) y sistema de control de carga (E), polímetro (F).

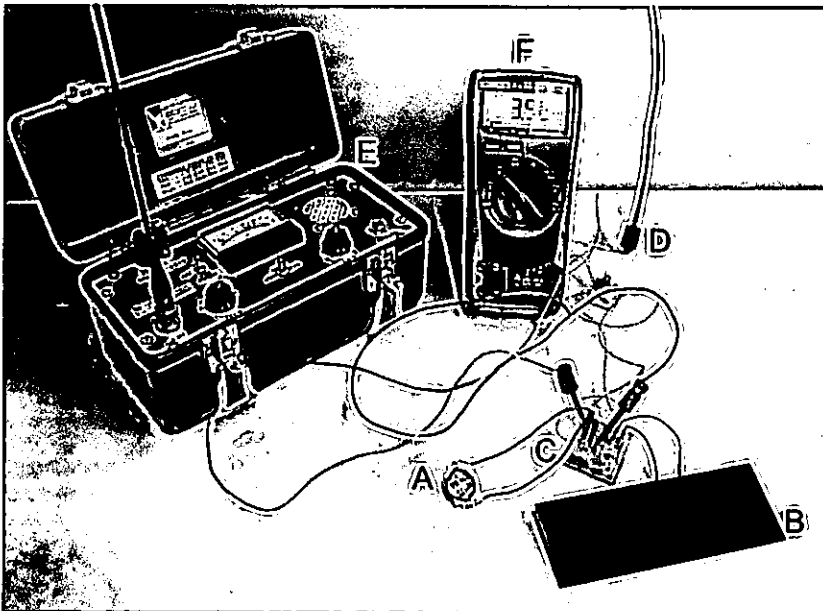


Figura V-11: a) pila botón de  $\text{LiCr}_{0,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ , b) placa solar, c) control de carga, d) antena emisora (transmisor), e) receptor, f) polímetro.

La batería tenía una capacidad de 13 mAh y el transmisor emite una señal pulsada de 10 mA durante 45 ms, con un tiempo de reposo de 1.85 s. Sin placa solar la batería se agotó en 6 días, pero con la placa solar la batería fue capaz de funcionar correctamente durante mucho más tiempo. Las primeras pruebas en laboratorio con la placa solar aseguran un funcionamiento de 1 mes emitiendo y recibiendo señal.

*Capítulo 6:*  
*Conclusiones*

---

## 6.1. Conclusiones

1) Se ha demostrado que se puede utilizar azúcar (sacarosa) como combustible en la síntesis por combustión de los materiales  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  con ( $0 \leq Y \leq 1$ ). El azúcar es más barato que otros combustibles anteriormente utilizados. El método de síntesis desarrollado nos ha permitido obtener materiales con tamaño de partícula nanométrico (5-10 nm) y estructura tipo espinela. Una relación molar de azúcar/reactivos=1.5 hace que la reacción transcurra de manera espontánea y controlada. Estos materiales están impurificados con restos de azúcar y una pequeña cantidad de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . La purificación de los materiales se consigue mediante un tratamiento térmico de 400°C. Para conseguir los materiales de composición estequiométrica es necesario tratarlos a 700°C durante 1 hora. En comparación con la síntesis por reacción de estado sólido, la síntesis por combustión es más rápida (1 hora frente a 48 horas) y el producto estequiométrico tiene un tamaño medio de partícula más pequeño (50 nm frente a 180 nm).

2) El tamaño de partícula de los materiales  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  aumenta con el tratamiento a temperaturas crecientes en el rango 400°C-1100°C. Entre 400°C y 700°C el tamaño de partícula aumenta poco, desde 9 nm hasta 46 nm. Entre 700°C y 1100°C el tamaño de partícula aumenta notablemente desde 46 nm hasta 1560 nm.

3) El contenido de Cr no mejor la conductividad eléctrica de los materiales  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  que son semiconductores tipo-n. Los iones implicados en la conducción son el  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ .

4) Las curvas galvanostáticas presentan un plateau a 4V debido al Mn y otro a 4.8V debido al Cr. Las capacidades de descarga medidas a estos potenciales se ha analizado en función del tamaño de partícula. En los dos casos la capacidad decrece linealmente con el tamaño de partícula siendo la pendiente tanto mayor cuanto mayor es la corriente a la que se produce la inserción de los iones  $\text{Li}^+$  en el material de cátodo.

5) Se ha determinado el coeficiente de difusión de los iones  $\text{Li}^+$  en el material de contenido en cromo  $Y=0.2$ . El coeficiente de difusión varía con el grado

de inserción del  $\text{Li}^+$  dentro del material (entre  $1 \cdot 10^{-9}$  y  $5 \cdot 10^{-11}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ), pero la variación no es gradual. El coeficiente de difusión es el mismo en dos muestras de tamaño de partícula muy diferentes (88nm y 1134nm).

6) La capacidad de descarga disminuye con el ciclado, la pérdida de capacidad es mayor en los materiales de cátodo que tienen menor tamaño de partícula.

7) Los materiales de cátodo se han probado en baterías de ión-litio en las cuales se utilizó como ánodo grafito o nanofibras de carbono. La capacidad disminuye con la corriente y con el ciclado y la disminución es mayor que en la batería que tiene litio metálico.

8) Con los materiales  $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  hemos preparado una batería tipo botón (CR2032) de 13 mAh de capacidad y voltaje de trabajo de 4V. Esta batería se ha utilizado como fuente de alimentación de un transmisor. El hecho de que la batería sea recargable abre nuevas posibilidades de aplicación frente a las pilas (no recargables) que se utilizan actualmente para alimentar al transmisor.



*Bibliografia*

---

**Bibliografía**

1. J. M. Tarascon and M. Armand: "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries". *Nature* **414**, 359-367 (2001).
2. T. Nagaura and K. Tozawa: "Lithium ion rechargeable battery". *Prog. Batteries Solar Cells* **9**, 209 (1990).
3. P. G. Bruce: "Rechargeable lithium batteries". *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **354**, 1577-1594 (1996).
4. D. A. Stevens and J. R. Dahn: "The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials". *J. Electrochem. Soc.* **148**, A803-A811 (2001).
5. G.-A. Nazri and G. Pistoia: *Lithium Batteries. Science and Technology* (Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004).
6. J. L. Tirado: "Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries: state-of-art and the future prospects". *Materials Science and Engineering* **40**, 103-136 (2003).
7. S. Megahed and W. Ebner: "Lithium-ion battery for electronic applications". *J. Power Sources* **54**, 155-162 (1995).
8. G. Amatucci and J. M. Tarascon: "Optimization insertion compounds such as  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for lithium ion batteries". *J. Electrochem. Soc.* **149**, K31-K46 (2002).
9. J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, and S. Colson: "The spinel phase of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a cathode in secondary lithium cells". *J. Electrochem. Soc.* **138**, 2859-2864 (1991).
10. R. J. Gummov, A. de Kock, and M. M. Thackeray: "Improved capacity retention in rechargeable 4V Lithium/Lithium-manganese oxide (spinel) cells". *Solid State Ionics* **69**, 59-67 (1994).
11. S. Mandal, R. M. Rojas, J. M. Amarilla, P. Calle, N. V. Kosova, V. F. Anufrienko, and J. M. Rojo: "High temperature Co-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -based spinels. Structural, electrical and electrochemical characterization". *Chem. Mater.* **14**, 1598-1605 (2002).
12. L. Gouhua, H. Ikuta, T. Uchida, and M. Wakihara: "The spinel phases  $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $M=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$ ) as the cathode for rechargeable lithium batteries". *J. Electrochem. Soc.* **143**, 178-182 (1996).

13. Y. Sun, Z. Wang, W. Xuejie, and L. Chen: "Synthesis and electrochemical performance os spinel  $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Ni}_x\text{Cr}_y\text{O}_4$  as 5V cathode material for lithium ion batteries". J. Power Sources **132**, 161-165 (2004).
14. I. Taniguchi, D. Song, and M. Wakihara: "Electrochemical properties of  $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$  ( $M=\text{Mn, Co, Al, Ni}$ ) as cathode materials for lithium ion batteries prepared by ultrasonic spray pyrolysis method". J. Power Sources **109**, 333-339 (2002).
15. A. D. Robertson, S. H. Lu, and W. F. Howard, Jr.: " $M^{3+}$ -modified  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel intercalation cathodes. II. Electrochemical stabilization by  $\text{Cr}^{3+}$ ". J. Electrochem. Soc. **144**, 3505-3511 (1997):
16. J. Laugier and A. Filhol: "CelRef, versión para PC". ILL, Grenoble (1991). (sin publicar).
17. H. P. Klug and L. E. Alexander: *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Mateials* (John Wiley & Sons, New York, 1974).
18. J. Rodriguez-Carvajal: "FULLPROF V2", ILL, Grenoble (1991). (sin publicar).
19. P. J. Goodhew: *Specimen preparation in materials science: Practical methods in electron microscopy*. (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1972).
20. Synoptics Ltd.: "Semper 6+". Cambridge, England (1995).
21. M. G. Lazarraga, S. Mandal, J. Ibañez, J. M. Amarilla, and J. M. Rojo: " $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ - based composites processed by a chemical-route. Microstructural, electrical, electrochemical, and mechanical characterization". J. Power Sources **115**, 315-322 (2003).
22. R. Alcántara, P. Lavela, G. F. Ortiz, J. L. Tirado, R. Stoyanova, E. Zhecheva, and C. Merino: "Nanodispersed iron, tin and antimony in vapour grown carbon fibers for lithium batteries: and EPR and electrochemical study". Carbon **42**, 2153-2161 (2004).
23. J. B. Goodenough, A. Manthiran, and P. Wnetrzewski: "Electrodes for lithium batteries". J. Power Sources **43**, 269-275 (1993).

24. T. Ohzuku, M. Kitagawa, and T. Hirai: "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**, 769-774 (1990).
25. C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard, and M. Tournoux: "Positive electrode materials with high operating voltaje profile for lithium batteries:  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  ( $0 \leq Y \leq 1$ )". *Solid State Ionics* **81**, 167-170 (1995).
26. C. Sigala, A. Verbaere, J. L. Mansot, D. Guyomard, Y. Piffard, and M. Tournoux: "The Cr-Substituted Spinel Mn oxides  $\text{LiCr}_Y\text{Mn}_{2-Y}\text{O}_4$  ( $0 \leq Y \leq 1$ ) Rietveld analysis of the structured modifications induced by the electrochemical lithium deintercalation". *J. Solid State Chem.* **132**, 372 (1997).
27. H. C. Wang and C. H. Lu: "Dissolution behavior of chromium-ion doped spinel lithium manganate at elevated temperatures". *J. Power Sources* **120**, 738-742 (2003).
28. R. Alcántara, M. Jaraba, P. Lavela, and J. L. Tirado: "X-ray diffraction and electrochemical impedance spectroscopy study of zinc coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  electrodes". *J. Electroanal. Chem.* **566**, 187-192 (2004).
29. D. Aurbach, M. D. Levi, K. Gamulski, B. Markovsky, G. Salitra, E. Levi, U. Heider, L. Heider, and R. Oesten: "Capacity fading of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinel electrodes studied by XRD and electroanalytical techniques". *J. Power Sources* **81**, 472-479 (1999).
30. L. Hernán, J. Morales, L. Sánchez, and J. Santos: "Use of Li-M-Mn-O [M=Co, Cr, Ti] spinels prepared by a sol-gel method as cathodes in high-voltaje lithium batteries". *Solid State Ionics* **118**, 179-185 (1999).
31. E. I. Santiago, S. T. Amancio, P. R. Bueno, and L. O. S. Bulhoes: "Electrochemical performance of cathodes based on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel obtained by combustion synthesis". *J. Power Sources* **97**, 447-449 (2001).
32. P. Barboux, J. M. Tarascon, and F. K. Shokoohi: "The use of acetates as precursors for the low temperature synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiCoO}_2$  intercalation compounds". *J. Solid State Chem.* **94**, 185-196 (1991).

33. G. X. Wang, D. H. Bradhurst, H. K. Liu, and S. X. Dou: "Improvement of electrochemical properties of the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  using a Cr dopant effect". *Solid State Ionics* **120**, 95-101 (1999).
34. K. Kanamura, K. Dokko, and T. Kaizawa: "Synthesis of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by a hydrothermal process in supercritical water with heat-treatment". *J. Electrochem. Soc.* **152**, A391-A395 (2005).
35. G. M. Song, Y. J. Wang, and Y. Zhou: "Synthesis and electrochemical properties of  $\text{LiCr}_\gamma\text{Mn}_{2-\gamma}\text{O}_4$  powders by mechanical activation and rotary heating". *J. Power Sources* **128**, 270-277 (2004).
36. K. C. Patil, S. T. Aruna, and T. Mimani: "Combustion synthesis: an update". *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 507-512 (2002).
37. S. R. Jain, K. C. Adiga, and V. R. Pai Verneker: "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures". *Combust. Flame* **40**, 71-79 (1981).
38. M. M. A. Sekar and K. C. Patil: "Combustions synthesis and properties of fine-particle dielectric oxide materials". *J. Mater. Chem.* **2**, 739-744 (1992).
39. L. Pascual, H. Gadjev, D. Kovacheva, K. Petrov, P. Herrero, J. M. Amarilla, R. M. Rojas, and J. M. Rojo: "Effect of the thermal treatment on the particle size and electrochemical response of  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ ". *J. Electrochem. Soc.* **152**, A301-A306 (2005).
40. J. M. Paulsen and J. R. Dahn: "Phase diagram of Li-Mn-O spinel in air". *Chem. Mater.* **11**, 3065-3079 (1999).
41. R. Yamaguchi, H. Ikuta, and M. Wakihara: "Heat of formation for  $\text{LiM}_\gamma\text{Mn}_{2-\gamma}\text{O}_4$  ( $M=\text{Co, Cr, Li, Mg, Ni}$ ) spinel solid solution". *J. Thermal Anal. Cal.* **57**, 797-806 (1999).
42. D. Dunitz and L. E. Orgel: "Stereochemistry of Ionic Solids in *Advances in Inorganic Chemistry*". Vol. 2, pp. 1-60 (Academic Press Inc., San Diego, 1960).
43. W. Baochen, X. Yongyao, and Z. Dongjiang: "Studies of spinel  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  for secondary lithium battery". *J. Power Sources* **43**, 539-546 (1993).
44. R. D. Shannon and C. T. Prewitt: "Effective ionic radii in oxides and fluorides". *Acta Crystallogr. B* **25**, 925-946 (1969).

45. M. Wakihara, G. Li, H. Ikuta, and T. Uchida: "Chemical diffusion coefficients of lithium in  $\text{LiM}_\gamma\text{Mn}_{2-\gamma}\text{O}_4$  ( $M=\text{Co}$  and  $\text{Cr}$ )". *Solid State Ionics* **87**, 907-909 (1996).
46. J. Molenda, K. Swierczek, W. Kucza, J. Marzec, and A. Stoklosa: "Electrical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$  at temperatures 200-1100K". *Solid State Ionics* **123**, 155-163 (1999).
47. N. F. Mott: "Conduction in glasses containing transition metal ions". *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 1-17 (1968).
48. R. K. Stoyanova, E. N. Zhecheva, and M. Gorova: "EPR evidence on short-range Co/Mn order in  $\text{LiCoMnO}_4$  spinels". *J. Mater. Chem.* **10**, 1377-1381 (2000).
49. N. F. Mott: "Conduction in non-crystalline material. 3. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands". *Philos. Mag.* **19**, 835 (1968).
50. J. Molenda, D. Palubiak, and J. Marzec: "Transport and electrochemical properties of the  $\text{Li}_\gamma\text{Cr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.5$ ) cathode material". *J. Power Sources* **144**, 176-182 (2005).
51. W. Weppner and R. A. Huggins: "Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system  $\text{Li}_3\text{Sb}$ ". *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1569-1578 (1977).
52. D. Guyomard and J. M. Tarascon: "Li metal-free rechargeable  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /carbon cells- their understanding and optimization". *J. Electrochem. Soc.* **139**, 937-948 (1992).
53. J. Barker, K. West, Y. Saïdi, R. Pynenburg, B. Zachau-Christiansen, and R. Koksang: "Kinetic and thermodynamics of the lithium insertion reaction in spinel phase  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ". *J. Power Sources* **54**, 475-478 (1995).
54. H. Kanoh, Q. Feng, Y. Miyai, and K. Ooi: "Kinetic properties of a  $\text{Pt}/\lambda\text{-MnO}_2$  electrode for the electroinsertion of lithium ions in a aqueous phase" *J. Electrochem. Soc.* **142**, 702-707 (1995).
55. H. Kanoh, Q. Feng, T. Hirotsu and, K. Ooi: "AC impedance analysis for  $\text{Li}^+$  insertion of a  $\text{Pt}/\lambda\text{-MnO}_2$  electrode in an aqueous phase". *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2610-2615 (1996).



56. K. A. Striebel, C. Z. Deng, S. J. Wen, and E. J. Cairns: "Electrochemical behavior of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiCoO}_2$  thin films produced by pulsed laser deposition". J. Electrochem. Soc. **143**, 1821-1827 (1996).
57. D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, and U. Heider: "Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides". J. Electrochem. Soc. **145**, 3024-3034 (1998).
58. S. Bach, J. Farcy, and J. Pereira-Ramos: "An electrochemical investigation of Li intercalation in the sol-gel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel oxide". Solid State Ionics **110**, 193 (1998).
59. D. Zhang, B. N. Popov, and R. E. White: "Modeling Lithium Intercalation of a Single Spinel Particle under Potentiodynamic Control". J. Electrochem. Soc. **147**, 831-838 (2000).
60. E. Deiss, D. Häringer, P. Novák, and O. Haas: "Modeling of the Charge-Discharge Dynamics of Lithium Manganese Oxide Electrodes for Lithium-Ion Batteries". Electrochim. Acta **46**, 4185-4196 (2001).
61. L. Kavan, J. Procházka, T. M. Spittler, M. Kalbáč, M. Zúkalová, T. Drezen, and M. Grätzel: "Li insertion into  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (Spinel) charge capability vs. particle size in thin-film electrodes". J. Electrochem. Soc. **150**, A1000-A1007 (2003).
62. Y. Choi and S. Pyun: "Effects of intercalation-induced stress on lithium transport through porous  $\text{LiCoO}_2$  electrode". Solid State Ionics **99**, 173-183 (1997).
63. E. Barsoukov, D. H. Kim, H.S. Lee, H. Lee, M. Yakovleva, Y. Gao, and J. F. Engel: "Comparison of kinetic properties of  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiTi}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  by impedance spectroscopy." Solid State Ionics **161**, 19-29 (2003).
64. C. Ho, I. D. Raistrick, and R. A. Huggins: "Application of ac techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films". J. Electrochem. Soc. **127**, 343-350 (1980).
65. D. Aurbach, B. Markovsky, M. D. Levi, A. Schechter, M. Moshkovich, and Y. Cohen: "New insights into interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries". J. Power Sources **81**, 95-111 (1999).

66. K. Dokko, M. Mohamedi, M. Umeda, and I. Uchida: "Kinetic study of Li-ion extraction and insertion at  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  single particle electrodes using potential step and impedance methods". *J. Electrochem. Soc.* **150**, A425-A429 (2003).
67. D. Zhang, B. N. Popov, and R. E. White: "Electrochemical investigation of  $\text{CrO}_{2.65}$  doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a cathode material for lithium-ion batteries". *J. Power Sources* **76**, 81-90 (1998).
68. C. Sigala, S. Le Gal La Salle, Y. Piffard, and D. Guyomard: "Influence of the Cr content on the Li deinsertion behavior of the  $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) compounds. I. Separation of bulk and superficial processes at high voltage". *J. Electrochem. Soc.*, **148** A812-A818 (2001).
69. J. Broadhead and C. Kuo: "Electrochemical principles and reactions". in D. Linden and T. B. Reddy (eds): *Handbook of batteries* (Mc Graw-Hill Co., USA, 2001).
70. H. Gabrisch, R. Yazami, and B. Fultz: "A transmission electron microscopy study of cycled  $\text{LiCoO}_2$ ". *J. Power Sources*, **120** 674-679 (2003).
71. J.C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, and J. Morales: "Expanding the rate capabilities of the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinels by exploiting the synergistic effect between nano and microparticles". *Electrochem. Solid State Lett.*, **8** (2005) A641-A645.
72. A. Odani, A. Nimbergger, B. Markovsky, E. Sominski, E. Levi, V. G. Kumar, M. Motiei, A. Gedanken, P. Dan, and D. Aurbach: "Development and testing of nanomaterials for rechargeable lithium batteries". *J. Power Sources* **119**, 517-521 (2003).
73. G. Pistoia: *Lithium Batteries: New materials, developments and perspectives* (Elsevier Science, Amsterdam, 1994).
74. W. von Schalkwijk and B. Scrosati: *Advances in lithium-ion batteries* (Kluwer Academic. Plenum Publishers, Amsterdam, 2002).
75. D. Terzidis, C. L. Mitsas, E. Hatzikraniotis, I. Papadopoulos, T. Zorba, G. Moumouzias, D. I. Siapakas, and S. Kokkou: "Optimizing carbon/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  rechargeable Li-ion cells: the effect of electrode fabrication and mass balance on cell performance". *Solid State Ionics* **135**, 297-304 (2000).



## **Listado de acrónimos**

PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique)

EVS (Electrochemical Voltage Step)

GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique)

PS (Potential Step)

EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)

Reunido el tribunal que suscribe en el día  
de la fecha, acordó calificar la presente Tesis  
doctoral con Sobresaliente "Cum Laude"

MADRID 3 - Abril - 2006